

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique de la matière condensée et du rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Guillaume ALBERT

Thèse dirigée par **Louis JANSEN**

préparée au sein du **Laboratoire de Transport Electronique Quantique et Supraconductivité**
et de l'**Ecole doctorale de Physique de Grenoble**

Transport mésoscopique dans des nanostructures hybrides supraconducteur-graphène

Thèse soutenue publiquement le **10 Octobre 2011**,
devant le jury composé de :

S. GUERON

Université Paris Sud, Rapporteur

B. RAQUET

Université Paul Sabatier, Rapporteur

V. BOUCHIAT

CNRS, Examineur

H. COURTOIS

Université Joseph Fourier, Examineur

V. FAL'KO

Lancaster University, Examineur

L. JANSEN

CEA, Directeur de thèse



Table des matières

Introduction	vii
---------------------	------------

I Introduction à la physique du graphène	1
---	----------

1 Structure électronique du graphène	3
---	----------

1.1	Structure cristallographique	4
1.2	Hybridation des orbitales	5
1.3	Structure de bande	6
1.3.1	Réseau réciproque	6
1.3.2	Méthode des liaisons fortes et pseudospin	7
1.3.3	Relation de dispersion	8
1.4	Des électrons "relativistes"	9
1.4.1	Hamiltonien de Dirac	9
1.4.2	Chiralité	10
1.4.3	Tunneling de Klein	11
1.5	Conclusion	12

2 Phénoménologie du transport électronique dans le graphène	13
--	-----------

2.1	Fabrication d'échantillons	14
2.2	Un matériau ambipolaire	16
2.2.1	Effet de champ	17
2.2.2	Résistance finie au point de Dirac	20
2.3	Influence du désordre sur le transport	21
2.3.1	Rôle des impuretés chargées	21
2.3.2	Impuretés ponctuelles	22
2.3.3	Influence du substrat	23
2.4	Conclusion	23

II Phénomènes mésoscopiques dans le graphène	25
---	-----------

3 Effet Hall quantique dans le graphène	29
--	-----------

3.1	Formalisme de Landauer-Büttiker	30
3.1.1	Formule de Landauer	30
3.1.2	Généralisation à plusieurs contacts	31
3.2	Introduction à l'effet Hall quantique	31

3.2.1	Niveaux de Landau	32
3.2.2	Canaux de bord	33
3.3	Observation expérimentale de l'effet Hall dans le graphène	35
3.3.1	Géométrie à deux contacts	35
3.3.2	Géométrie en barre de Hall	37
3.3.3	Géométrie à trois contacts	38
3.4	Conclusion	41
4	Fluctuations universelles de conductance	43
4.1	Concepts fondamentaux	44
4.1.1	Nature des fluctuations	44
4.1.2	Amplitude	47
4.1.3	Principe d'ergodicité et statistique	48
4.1.4	Moyennage des fluctuations	49
4.1.5	Corrélations des fluctuations	50
4.2	Localisation faible	50
4.3	Fluctuations universelles de conductance dans le graphène	53
4.3.1	Description de l'échantillon	53
4.3.2	Fluctuations en fonction de la grille	53
4.3.3	Fluctuations en fonction du champ	56
4.3.4	Corrélation des fluctuations	57
4.3.5	Fluctuations sous champ magnétique élevé	59
4.4	Conclusion	60
III	Graphène et supraconductivité	63
5	Effet de proximité	65
5.1	La jonction métal normal-supraconducteur	66
5.1.1	Réflexion d'Andreev	66
5.1.2	Rétro-réflexion et réflexion spéculaire	68
5.1.3	Le modèle BTK	70
5.1.4	Effet du désordre dans le métal normal	71
5.1.5	Fluctuations universelles de conductance	73
5.2	Jonctions SNS	74
5.2.1	Effet Josephson	74
5.2.2	Jonctions SNS	75
5.3	Travaux expérimentaux sur les jonctions SGS	78
6	Fluctuations de conductance dans une jonction Aluminium-Graphène	81
6.1	Introduction	82
6.2	Réalisation de jonctions SGS	82
6.2.1	Géométrie	82
6.2.2	Contacts en Aluminium	82
6.3	Dispositif de mesure	84
6.3.1	Géométrie de l'échantillon	84
6.3.2	Montage expérimental	84

6.4	Evolution en température de la résistance	85
6.5	Effet de proximité à haute densité de porteurs	87
6.5.1	Réflexions d'Andreev multiples	87
6.5.2	Effet du champ magnétique	88
6.5.3	Courant critique	88
6.6	Effet de proximité au point de Dirac	89
6.6.1	Amplification des fluctuations universelles de conductance	90
6.6.2	Mesures de résistance différentielles	91
6.7	Conclusion	93
7	Localisation forte dans une jonction SGS	95
7.1	Introduction à localisation forte	96
7.1.1	Transition d'Anderson	96
7.1.2	Critère de Ioffe-Regel	96
7.1.3	Critère de Thouless	97
7.2	Interactions électron-électron	97
7.3	Résultats expérimentaux	98
7.3.1	Géométrie de l'échantillon	98
7.3.2	Effet de champ	99
7.3.3	Fluctuations universelles de conductance	101
7.3.4	Mesures de résistance différentielle	103
7.3.5	Etude en champ magnétique de la résistance au point de Dirac	106
7.4	Conclusion	108
	Conclusion	111

Introduction

Contexte général

Cette thèse a commencé en mars 2008, seulement trois ans après l'observation d'un Effet Hall Quantique demi-entier dans un cristal de graphène par André Geim et Kostya Novoselov [78]. Elle constitue de plus la première étude du transport électronique dans le graphène au sein du laboratoire d'accueil. C'est donc dans un contexte de nouveauté qu'ont débuté ces travaux.

Le graphène vient compléter la famille des allotropes du carbone, à laquelle il manquait la forme bidimensionnelle. Si l'on se restreint aux structures carbonées présentant une hybridation atomique de type sp^2 , cette famille contenait déjà le graphite, les nanotubes de carbone et les fullérènes. Ces deux dernières formes ont été intensivement étudiées depuis la fin des années 80. L'attrait de la communauté scientifique pour ces deux systèmes réside dans leur basse dimensionnalité, leur stabilité chimique, et leur capacité à transporter du courant électrique. Le graphène est aussi le nouveau membre d'une autre famille, celle des conducteurs électriques bidimensionnels. Ce groupe était alors uniquement constitué des gaz d'électrons bidimensionnels, obtenus au sein d'hétérojonctions semiconductrices planaires. Le graphène constitue donc un nouveau type de système électronique bidimensionnel, qui se présente sous la forme d'un nano-objet autonome.

La particularité du graphène ne s'arrête pas à ces propriétés. La relation de dispersion des électrons du graphène est linéaire, et non parabolique comme dans le cas des métaux classiques, rappelant celle de particules sans masse comme les photons. L'analogie peut être poussée plus loin car l'évolution des fonctions d'ondes électroniques du graphène est gouvernée par un Hamiltonien de Dirac, introduit originellement dans le cadre de la physique des particules pour décrire le comportement de fermions relativistes. Ce constat permet de tisser des liens entre deux pans actuels de la physique a priori distincts : la physique des particules et la physique de la matière condensée. Le graphène est donc un matériau prometteur d'une nouvelle physique, liée à sa structure électronique unique, ce qui explique l'engouement des nombreux groupes travaillant sur le sujet.

Si l'on sort du domaine de la recherche fondamentale, le graphène présente également des qualités pouvant déboucher sur des applications technologiques industrielles. Le graphène est un bon conducteur thermique et électrique, il est transparent et flexible. Il est donc un candidat potentiel pour la réalisation de dispositifs électroniques flexibles, et d'électrodes transparentes indispensables dans le domaine du photovoltaïque.

Revenons à la recherche fondamentale. Dans le cadre précis de l'étude de l'effet de proximité supraconducteur, un nouveau phénomène non encore observé expérimentalement est

prédit. Il s'agit d'un mécanisme particulier de la conversion du courant supraconducteur en courant dissipatif au niveau d'une interface supraconducteur-graphène, appelé réflexion d'Andreev spéculaire. Ce phénomène constitue une première motivation du travail présenté dans ce manuscrit. Parmi les systèmes bidimensionnels, le graphène possède un autre avantage sur les hétérojonctions semiconductrices pour l'étude de l'effet de proximité. Il est possible de réaliser des contacts de transparence élevée à l'aide de technologies standards de lithographie électronique alors que ceci est plus difficile dans le cas de gazs d'électrons enterrés. Enfin, le fait de pouvoir varier la densité de porteurs du graphène par effet de champ apporte un nouveau paramètre de contrôle à l'expérimentateur par rapport à l'étude de jonctions supraconducteur-métal normal.

Dans ce manuscrit sont présentés des résultats de mesures de transport à basse température dans des échantillons de graphène contacté soit par des électrodes normales, soit par des électrodes supraconductrices. Les échantillons contactés par des électrodes normales nous ont permis d'effectuer des mesures préliminaires mettant en évidence les phénomènes d'effet Hall quantique et de fluctuations universelles de conductance. Les mesures effectuées avec des électrodes supraconductrices ont révélé que ces fluctuations sont amplifiées par la supraconductivité. Dans une de ces jonctions nous avons observé le phénomène de localisation forte qui tend au contraire à supprimer les fluctuations de conductance.

Contenu

I Introduction à la physique du graphène

La première partie est consacrée à une revue des propriétés électroniques du graphène. Le chapitre 1 décrit la structure de bande du cristal parfait de graphène, constitué d'un arrangement hexagonal bidimensionnel d'atomes de carbone. Le calcul de la structure de bande à l'aide d'un hamiltonien des liaisons fortes met en évidence un nombre quantique appelé *pseudospin* associé à la nature spinorielle des fonctions d'ondes électroniques dans le graphène, et permet une analogie avec l'équation de Dirac décrivant l'évolution de fermions relativistes. Cette analogie permet de prévoir l'existence de phénomènes de transport atypiques dans le graphène. Dans le chapitre 2 nous procédons à une brève synthèse de la littérature expérimentale existant sur les propriétés de transport dans le graphène, où l'accent est mis sur le rôle du désordre.

II Phénomènes mésoscopiques dans le graphène

La deuxième partie décrit deux expériences préliminaires menées dans le but de caractériser les propriétés de transport des échantillons que nous avons fabriqués. La première, présentée au chapitre 3, est l'observation de l'Effet Hall Quantique dans le graphène, qui présente une quantification atypique de la conductance. La seconde fait l'objet du chapitre 4, où nous nous sommes concentrés sur les fluctuations universelles de conductance. Ce phénomène apparaît dans une géométrie à électrodes proches, et peut être observé en faisant varier le champ magnétique appliqué à l'échantillon, ou le niveau de Fermi de celui-ci à l'aide d'une grille. En faisant varier ces deux paramètres nous observons une réduction de la longueur de cohérence de phase électronique lorsque l'on diminue la densité de porteurs.

III Graphène et supraconductivité

Cette partie est consacrée à l'étude du transport dans des échantillons de graphène exfolié connecté par des électrodes supraconductrices. Le chapitre 5 introduit la théorie de l'effet de proximité dans les milieux diffusifs et présente les résultats expérimentaux obtenus par d'autres groupes sur les jonctions supraconducteur-graphène. Les chapitres 6 et 7 présentent les résultats expérimentaux obtenus durant la thèse sur des jonctions aluminium-graphène-aluminium. Le chapitre 6 est une étude de l'impact de l'effet de proximité sur les fluctuations universelles de conductance. Celle-ci sont augmentées lorsque les électrodes basculent dans l'état supraconducteur. Dans le chapitre 7 nous présentons une série de mesures obtenues sur un échantillon de graphène contacté par plusieurs électrodes en aluminium, et présentant des signes de localisation forte. L'augmentation des fluctuations de conductance par effet de proximité entre alors en compétition avec la suppression des fluctuations de conductance par la localisation forte.

Première partie

Introduction à la physique du
graphène

Chapitre 1

Structure électronique du graphène

Sommaire

1.1	Structure cristallographique	4
1.2	Hybridation des orbitales	5
1.3	Structure de bande	6
1.3.1	Réseau réciproque	6
1.3.2	Méthode des liaisons fortes et pseudospin	7
1.3.3	Relation de dispersion	8
1.4	Des électrons "relativistes"	9
1.4.1	Hamiltonien de Dirac	9
1.4.2	Chiralité	10
1.4.3	Tunneling de Klein	11
1.5	Conclusion	12

Introduction

Le carbone est le 15^{ème} élément naturel le plus présent sur terre. Il se présente sous de nombreux allotropes dont le plus anciennement connu est le graphite, utilisé comme mine de crayon dès le 16^{ème} siècle¹. La structure atomique lamellaire du graphite lui confère un caractère friable qui permet de l'utiliser pour écrire. Cette structure est constituée d'un empilement de plan d'atomes de carbones, faiblement liés entre eux. Par contre, au sein d'un plan les atomes de carbone forment des liaisons covalentes robustes.

En utilisant ces propriétés mécaniques particulières, André Geim et Konstantin Novoselov [79] ont pu isoler un des plans atomiques constituant le graphite. Reproduisant le geste de l'écriture, ils ont frotté un morceau de graphite sur un substrat de silicium oxydé en surface. En observant les traces de graphite au microscope, ils ont recherché les fragments les plus fins, en les discriminant par leur transparence à la lumière. Le caractère monoatomique de ces cristaux a ensuite été mis en évidence par des mesures de microscopie à force atomique, révélant une hauteur de l'ordre de la distance interplan dans le graphite. Cette méthode a permis la production routinière de "graphène", nom attribué aux cristaux bidimensionnels de carbone depuis 1962 [17].

La fabrication de tels cristaux bidimensionnels constitue déjà un exploit, mais ce sont les premières mesures de magnétorésistance sur le graphène qui révélèrent ses propriétés électroniques uniques. Ces mesures ont mis en évidence un Effet Hall Quantique "anormal", où la quantification de la conductance diffère des résultats usuels obtenus sur d'autres systèmes électroniques bidimensionnels, comme les hétérostructures semi-conductrices ou les transistors à effet de champ. Ce résultat surprenant fut immédiatement relié à la structure de bande atypique du graphène, qui diffère fortement de celle de l'électron libre.

Paradoxalement, le premier calcul de la structure de bande du graphène remonte à 1946 [104]. L'enjeu de ce travail était alors de comprendre les propriétés électroniques du graphite, et ce calcul était considéré comme une première étape vers la structure de bande du graphite.

Depuis, ce calcul a été repris dans le cadre de la redécouverte du graphène [22]. Ces travaux ont mis en évidence une analogie nouvelle : l'hamiltonien des liaisons fortes utilisé dans le calcul peut être approximé dans la limite des basses énergies par un hamiltonien de Dirac, décrivant le comportement de particules relativistes de spin 1/2. C'est pourquoi on utilise l'expression "électrons relativistes" pour décrire le comportement des porteurs de charge du graphène. Bien sûr, ces électrons ne sont pas réellement relativistes, dans la mesure où leur vitesse de Fermi est trois cent fois inférieure à la vitesse de la lumière. Le graphène permet toutefois de tisser des liens théoriques entre deux pans de la physique actuelle.

Dans cette partie, le point de départ sera la structure atomique du graphène qui nous permettra ensuite de calculer sa structure de bande. L'analogie avec l'hamiltonien de Dirac sera détaillée et ses conséquences sur les propriétés de transport électronique du graphène seront abordées.

1.1 Structure cristallographique

Les atomes de carbone d'un feuillet de graphène sont disposés selon une géométrie en "*nid d'abeille*", obtenue par juxtaposition d'hexagones réguliers. La figure 1.1 présente un schéma

1. le graphite tire d'ailleurs son nom de cette utilisation particulière

de cet arrangement, ainsi qu'une observation expérimentale de celui-ci par microscope à effet tunnel.

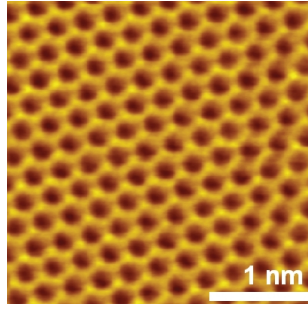
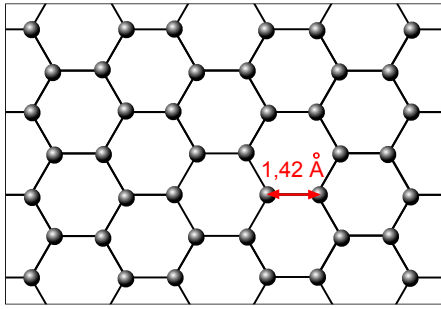


Figure 1.1 – A gauche : schéma représentant la structure cristallographique du graphène. **A droite :** observation du pavage en nid d'abeille dans un feuillet de graphène par microscope à effet tunnel. D'après [65].

La géométrie en nid d'abeille ne correspond pas directement à un réseau de Bravais bidimensionnel, c'est-à-dire un arrangement périodique de points dans le plan. Cela signifie qu'il est impossible de générer entièrement le cristal de graphène à l'aide d'un unique atome de carbone et de deux translations.

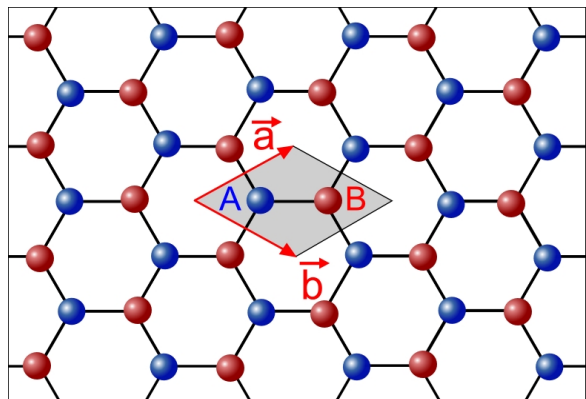
Pour décrire le cristal de graphène il faut donc lui associer un réseau de Bravais et un motif contenant plusieurs atomes de carbone. La représentation la plus simple est obtenue en choisissant un réseau de Bravais *hexagonal primitif*, et un motif à deux atomes. La figure 1.2 présente la maille primitive de ce réseau, générée par les vecteurs \vec{a} et \vec{b} ,

$$\vec{a} = \frac{d}{2} (\sqrt{3}, 3); \quad \vec{b} = \frac{d}{2} (-\sqrt{3}, 3) \quad , \quad (1.1)$$

où $d = 1,42\text{\AA}$ est la distance entre atomes plus proches voisins.

Les deux atomes contenus dans la maille primitive seront nommés A et B, et sont respectivement représentés en bleu et rouge sur la figure 1.2. Lorsque l'on applique les translations du réseau à ce motif, on obtient bien le cristal de graphène, et il apparaît que celui-ci est constitué de deux sous-réseaux que nous appellerons également A et B.

Figure 1.2 – Cristal de graphène obtenu par translation du motif contenu dans la maille primitive (en gris) selon les vecteurs \vec{a} et \vec{b} . Deux sous-réseaux (A et B, respectivement en bleu et rouge) apparaissent naturellement.



1.2 Hybridation des orbitales

L'atome de carbone possède six électrons, sa configuration électronique dans l'état fondamental est donc : $1s^2 2s^2 2p^2$. La géométrie hexagonale du graphène est décrite par des

orbitales hybrides nommées sp_a^2 , sp_b^2 , et sp_c^2 , qui sont des combinaisons linéaires des états $2s$, $2p_x$, $2p_y$:

$$\begin{aligned} |sp_a^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle \\ |sp_b^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left\{\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right\} \\ |sp_c^2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left\{-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right\} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Leurs extensions géométriques sont représentées sur la figure 1.3.

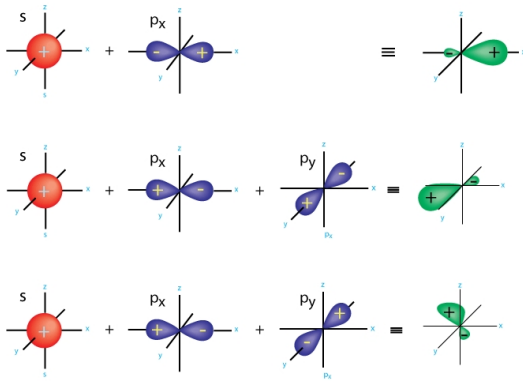


Figure 1.3 — Représentation schématique des orbitales sp^2 obtenues par combinaison linéaire des orbitales s et p .

Ces orbitales hybrides sont orientées dans le même plan et forment des angles de 120° . La distribution spatiale de probabilité de présence des trois électrons hybridés suggère clairement les liaisons covalentes que forme chaque atome avec ses plus proches voisins dans un plan de graphène.

Le quatrième électron ne s'hybride pas et reste dans une orbitale p_z . Le recouvrement de deux orbitales p_z voisines est bien plus faible que le recouvrement des orbitales sp^2 , ainsi cet électron va participer à l'existence d'une bande de haute énergie responsable de la conduction électronique.

1.3 Structure de bande

Nous présentons dans ce paragraphe la structure de bande du graphène obtenue par la méthode des liaisons fortes. Cette méthode fait appel à des combinaison linéaires des orbitales p_z que nous venons de décrire ci-dessus. Aux basses énergies, la relation de dispersion obtenue est linéaire, et non parabolique comme dans la plupart des semi-conducteurs. Cette propriété permet d'effectuer une analogie avec la physique des particules relativistes sans masse.

1.3.1 Réseau réciproque

On associe au cristal de graphène un réseau réciproque bidimensionnel, représenté sur la figure 1.4. Ce réseau est généré par les vecteurs \vec{a}^* et \vec{b}^* . L'angle formé par ces deux vecteurs vaut 120° et leur norme est égale à

$$\|\vec{a}^*\| = \frac{2\pi}{\|\vec{a}\|} \quad ; \quad \|\vec{b}^*\| = \frac{2\pi}{\|\vec{b}\|} . \quad (1.3)$$

La première zone de Brillouin de ce réseau réciproque est un hexagone. Les points de haute symétrie sont appelés Γ , M , K et K' . Dans l'espace direct, les atomes A et B ne peuvent

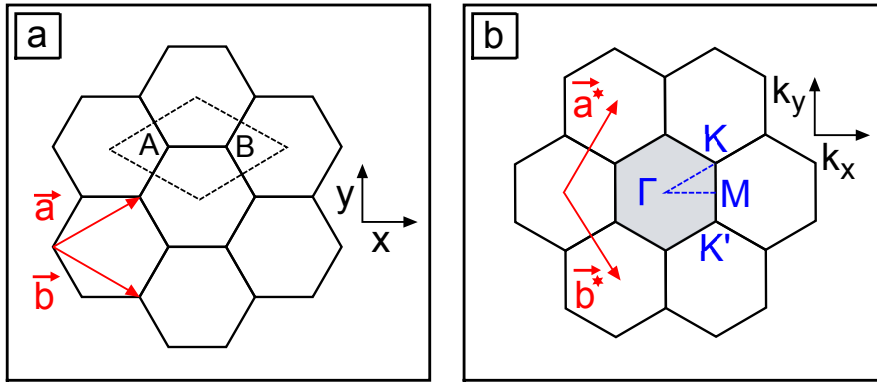


Figure 1.4 – Comparaison du réseau réel (a) et du réseau réciproque (b) du graphène. La première zone de Brillouin du réseau réciproque est grisée.

être joints par les vecteurs de translation du réseau \vec{a} et \vec{b} . Il en va de même pour les points K et K' de la première zone de Brillouin : il est impossible de passer de K à K' en utilisant les vecteurs \vec{a}^* et \vec{b}^* . Ainsi, les vecteurs d'onde associés à ces points correspondent à des situations physiques différentes.

1.3.2 Méthode des liaisons fortes et pseudospin

La méthode des liaisons fortes est un outil très répandu de calcul de structure de bandes des cristaux. Elle s'applique dans le cas où le recouvrement entre orbitales voisines est faible, et utilise des combinaisons linéaires de ces orbitales pour construire les états propres de l'hamiltonien du cristal.

Base des états

Le point de départ de la méthode des liaisons fortes est la construction d'une base d'états appelés *états de Bloch* auxquels on associe un vecteur d'onde \vec{k} et qui vérifient la condition de Bloch,

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad . \quad (1.4)$$

\vec{R} est un vecteur de translation du réseau dans l'espace réel². Lorsque l'on utilise les conditions aux limites de Born-von Karman, le vecteur \vec{k} parcourt la première zone de Brillouin associée au cristal.

Les états de Bloch peuvent être obtenus par combinaison linéaire des états $|\Phi_{A,\vec{R}}\rangle$ et $|\Phi_{B,\vec{R}}\rangle$ qui correspondent à une orbitale $|2p_z\rangle$ centrée respectivement sur un atome A et B, dans la maille associée au vecteur \vec{R} . Comme il y a deux atomes A et B dans une maille primitive du cristal de graphène, on construit deux états de Bloch :

$$|\Psi_{A,\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\Phi_{A,\vec{R}}\rangle \quad ; \quad |\Psi_{B,\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\Phi_{B,\vec{R}}\rangle \quad (1.5)$$

La recherche des états propres du système se fera en utilisant des combinaisons linéaires du type :

$$|\Psi_{\vec{k}}\rangle = \alpha_{\vec{k}} |\Psi_{A,\vec{k}}\rangle + \beta_{\vec{k}} |\Psi_{B,\vec{k}}\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_{\vec{k}} \\ \beta_{\vec{k}} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

2. $\vec{R} = n\vec{a} + m\vec{b}$, avec n et m entiers

Cette écriture fait apparaître un espace à deux composantes associées aux deux sous-réseaux A et B. On associe donc à l'état $|\Psi_k\rangle$ un *pseudospin* par analogie avec le spin de l'électron. Toutefois ces deux nombres quantiques ne doivent pas être confondus. Par ailleurs nous avons omis le spin de l'électron dans les notations précédentes car celui-ci ne joue aucun rôle dans le calcul de la structure de bande.

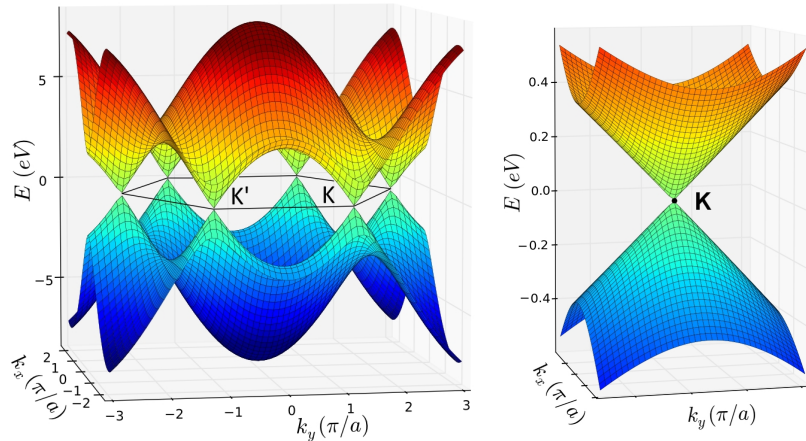
1.3.3 Relation de dispersion

Pour un vecteur \vec{k} donné, on écrit l'hamiltonien dans la base $|\Psi_{A,\vec{k}}\rangle, |\Psi_{B,\vec{k}}\rangle$. La détermination de l'énergie revient donc à diagonaliser une matrice 2x2. On obtient deux valeurs propres associées au vecteur d'onde \vec{k} :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos(k_y \frac{d\sqrt{3}}{2})\cos(k_x \frac{3d}{2}) + 4\cos^2(k_y \frac{d\sqrt{3}}{2})} \quad (1.7)$$

La constante t est l'intégrale de saut entre plus proches voisins et vaut $t \approx 2,8 \text{ eV}$ [22]. L'équation 1.7 résulte d'un calcul ne prenant en compte que le couplage entre les plus proches voisins induit par le potentiel du cristal. On obtient alors deux bandes symétriques³ représentées sur la figure 1.5. La bande supérieure est la bande de conduction, et la bande inférieure la bande de valence.

Figure 1.5 – A gauche : Structure de bande du graphène obtenue par la méthode des liaisons fortes. Les deux bandes se touchent aux coins de la première zone de Brillouin. **A droite :** Agrandissement au point K. La structure de bande possède une forme conique.



La relation de dispersion s'annule aux six coins de la première zone de Brillouin. Les deux bandes sont donc dégénérées en ces points particuliers.

Le nombre d'états disponibles dans ces deux bandes est égal au nombre de mailles élémentaires dans le cristal multiplié par deux, puisque l'électron possède un spin $\pm \frac{1}{2}$. Comme il y a deux électrons de conduction par maille dans le graphène, la bande de valence est totalement remplie et la bande de conduction est totalement vide. La surface de Fermi se réduit alors à six points, dont deux seulement sont des points inéquivalents du réseau réciproque : K et K'.

Le graphène est donc un *semi-conducteur à gap strictement nul*.

3. dans le cas où l'on prend en compte le couplage entre second voisins, alors les deux bandes ne sont plus symétriques [22].

Linéarisation de la relation de dispersion

Si l'on s'intéresse uniquement aux états électroniques proches du niveau de Fermi, la relation de dispersion peut être approchée par un développement limité de l'équation 1.7. On peut par exemple effectuer ce développement autour du point K . Pour cela on introduit la notation $\vec{k} = \vec{\Gamma K} + \delta\vec{k}$. Le vecteur $\delta\vec{k}$ est un petit déplacement autour du point K dans l'espace réciproque. On peut alors écrire $E(\vec{k}) = E(\vec{\Gamma K}) + \delta E(\delta\vec{k}) = \delta E(\delta\vec{k})$ puisque la relation de dispersion s'annule au point K .

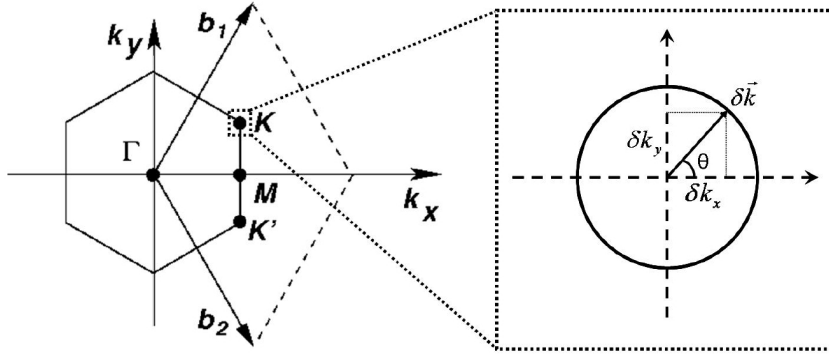


Figure 1.6 – Introduction du vecteur $\delta\vec{k}$ dans l'espace réciproque.

Le développement limité de la relation de dispersion aboutit au résultat :

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_F \|\delta\vec{k}\| \quad ; \quad v_F = \frac{3d}{2} \frac{t}{\hbar} \approx 10^6 \text{ m/s} \quad (1.8)$$

Ce résultat est valable au six coins de la première zone de Brillouin. La relation de dispersion apparaît alors isotrope et linéaire. En effet, la structure de bande présente une forme de cône aux points où elle s'annule (voir figure 1.5). La pente de la relation de dispersion est indépendante de l'énergie et donne la vitesse de Fermi v_F des électrons dans le graphène.

Comme mentionné plus haut, seuls deux des coins de la zone de Brillouin sont des points inéquivalents de l'espace réciproque. Ainsi les excitations de basse énergie sont décrites uniquement par deux cônes situés en K et K' . La structure de bande du graphène possède donc uniquement deux *vallées*. Ces deux cônes sont appelés *cônes de Dirac* et le point où ils se touchent le *point de Dirac*. Cette appellation découle du fait que l'on peut établir une analogie entre l'hamiltonien du graphène et l'équation de Dirac qui gouverne l'évolution de particules relativistes sans masse.

1.4 Des électrons "relativistes"

1.4.1 Hamiltonien de Dirac

La relation de dispersion 1.8 établie plus haut rappelle celle des photons $E = \hbar\omega = \hbar ck$, où la vitesse de la lumière est remplacée par la vitesse de Fermi des électrons. L'analogie avec des particules sans masse peut être poussée encore plus loin, car on peut également linéariser l'hamiltonien des liaisons fortes au point K et montrer que celui-ci s'écrit sous la

forme d'un hamiltonien de Dirac. Au point K , cet hamiltonien s'écrit⁴ :

$$H_K = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k} \quad (1.9)$$

Où $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ est un opérateur vectoriel composé des matrices de Pauli. L'Hamiltonien au point K' s'obtient par $H_{K'} = -H_K$ ⁵. Il faut bien noter que l'opérateur $\vec{\sigma}$ n'agit pas sur le spin réel de l'électron, mais sur le *pseudospin* décrivant la répartition de la fonction d'onde $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ sur les sous-réseaux A et B.

En 1928, Paul Dirac dérive une équation qui décrit le comportement de particules relativistes de spin 1/2. Ces particules peuvent avoir une masse finie. Dans le cas particulier de particules de masse nulle, l'équation de Dirac se réduit à l'hamiltonien 1.9. C'est pourquoi on parle parfois de *fermions de Dirac sans masse* pour qualifier les excitations électroniques dans le graphène.

Bien sûr, dans le cas de particules relativistes l'opérateur $\vec{\sigma}$ dans l'équation de Dirac agit sur le "vrai" spin. Cette équation possède deux solutions d'énergie opposées, ce qui aboutit à la prédiction théorique d'antiparticules. Ce concept fut mis en évidence expérimentalement 4 années plus tard avec la découverte du positron par Anderson en 1932.

1.4.2 Chiralité

La description du transport électronique dans le graphène peut donc être effectuée à l'aide de deux hamiltoniens de Dirac correspondant aux deux vallées. Ces hamiltoniens sont tous deux proportionnels à $\vec{\sigma} \cdot \vec{k}$. On introduit ici l'opérateur hélicité :

$$\hat{h} = \vec{\sigma} \cdot \frac{\vec{k}}{\|\vec{k}\|} \quad (1.10)$$

L'hélicité est la projection du pseudospin sur le vecteur d'onde \vec{k} . Pour des particules sans masse, on parle indifféremment d'hélicité ou de chiralité. Les valeurs propres de cet opérateur sont $h = \pm 1$. Si $h = 1$, alors le pseudospin est parallèle à \vec{k} et orienté dans le même sens ; si $h = -1$ le pseudospin et \vec{k} sont également alignés mais de sens opposés.

L'opérateur hélicité commute avec l'Hamiltonien et h est donc une constante du mouvement. De plus, si $|\Psi\rangle$ est un vecteur propre de l'hamiltonien, alors il est également vecteur propre de l'opérateur hélicité. Dans le cas de la vallée K , les électrons ont une hélicité +1 et les trous une hélicité -1. C'est le cas contraire dans la vallée K' , ce que l'on résume souvent à l'aide de la formule :

$$h = \lambda \xi \quad (1.11)$$

λ est l'indice de bande, qui vaut +1 pour les électrons et -1 pour les trous. ξ est l'indice de vallée qui vaut +1 pour la vallée K et -1 pour la vallée K' . On peut représenter schématiquement ce résultat sur la figure 1.7.

4. Dans cette expression l'origine des vecteurs d'ondes est placée au point K . On a donc $\vec{k} = \delta \vec{k}$. Ce changement d'origine n'a pas de conséquence physique sur l'évolution des particules.

5. L'origine des vecteurs d'ondes est alors placée au point K'

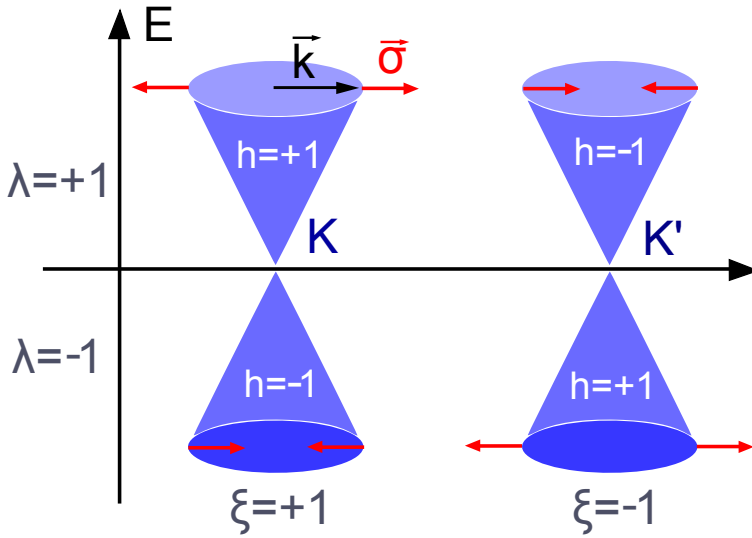


Figure 1.7 – représentation schématique de la propriété d'hélicité (ou chiralité) des électrons du graphène. Lorsque $h = +1$, les vecteur d'onde \vec{k} et le pseudospin $\vec{\sigma}$ pointent dans le même sens. Lorsque $h = -1$, ils pointent dans des directions opposées.

1.4.3 Tunneling de Klein

La chiralité des électrons de Dirac mène à des propriétés de transport atypiques. L'une d'entre elles est l'absence de rétrodiffusion lorsqu'un électron rencontre une barrière de potentiel, et est connue sous le nom de *paradoxe de Klein*. Ce résultat ne dépend pas de la hauteur de la barrière. Ce constat contre-intuitif peut être rendu plus compréhensible en remarquant que le graphène ne possède pas de gap et qu'au sein de la marche de potentiel il existe des états permis pour la conduction du courant. Une représentation de cette situation est donnée par la figure 1.8.

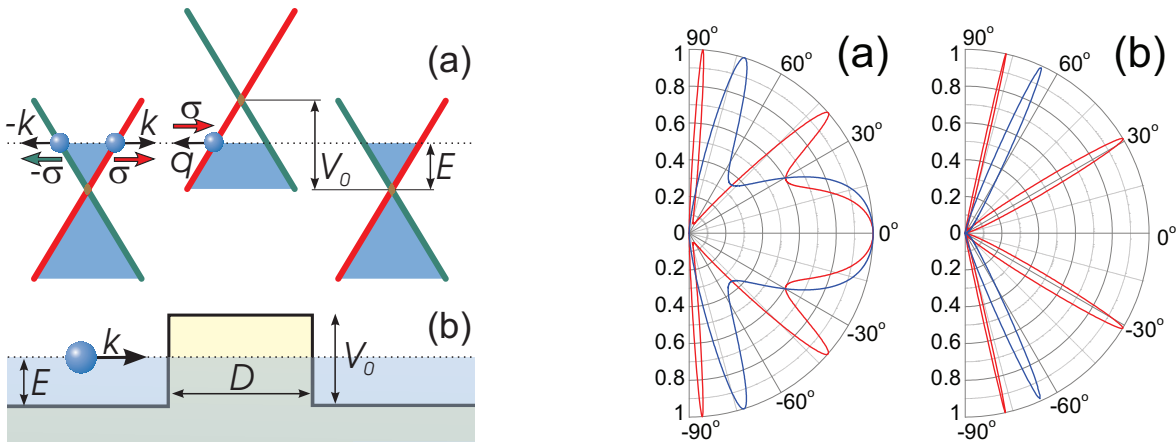


Figure 1.8 – **A gauche** : Lorsqu'un électron rencontre une barrière de potentiel dans le graphène, il peut se propager à travers celle-ci car il existe des états disponibles sous forme de trous dans la barrière. **A droite** : Probabilité de transmission au travers de la barrière en fonction de l'angle d'incidence pour du graphène (a) et pour un système bicouche (b). Les courbes bleues et rouges correspondent à des hauteurs de barrière différentes. D'après [58].

Toutefois un ingrédient supplémentaire est nécessaire pour expliquer une transmission parfaite de la barrière : la *conservation du pseudospin au cours du temps*. L'électron incident ne peut être réfléchi car ce processus aurait pour effet de retourner le pseudospin (figure 1.8). La seule possibilité de propagation pour l'électron incident est alors de traverser la

barrière. Ce résultat n'est vrai que pour une incidence normale, et la transmission dépend de l'angle d'incidence de l'électron. Pour du graphène bicouche, Il existe également des états disponibles pour la conduction dans la barrière mais le résultat est différent et on retrouve une probabilité décroissant exponentiellement avec la hauteur de barrière⁶.

Plusieurs remarques sont à faire sur l'absence de rétrodiffusion dans le graphène. Tout d'abord le tunneling de Klein n'est possible que si l'énergie de Fermi des électrons est inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel. Ensuite, la conservation du pseudospin n'est garantie que par l'existence de certaines symétries de l'hamiltonien. Certains défauts peuvent briser ces symétries et autoriser la rétrodiffusion [73]. Par exemple un défaut localisé à l'échelle de la distance interatomique rompt la symétrie entre les deux-sous réseaux et tombe dans cette catégorie. Ces défauts peuvent également être la source de diffusion *entre les vallées du graphène*, auquel cas le raisonnement utilisé ci-dessus ne tient plus.

Le tunneling de Klein a été observé expérimentalement par deux groupes [90][109], montrant ainsi que la nature chirale des électrons dans le graphène peut être mise en évidence à l'aide de dispositifs adaptés.

1.5 Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté le cristal de graphène, et décrit sa structure électronique à l'aide d'un modèle des liaisons fortes. Ce modèle fait émerger un nouveau nombre quantique appelé *pseudospin* qui permet une analogie avec la physique des particules relativistes. Nous avons donné un exemple de la façon dont la nature chirale des électrons dans le graphène peut influencer le transport électronique.

Deux autres expériences ont également permis de mettre en évidence la chiralité des électrons dans le graphène : l'observation d'un Effet Hall Quantique anormal [78], et de l'antilocalisation faible [96]. L'Effet Hall quantique fera l'objet du chapitre 3, et l'antilocalisation sera abordée au chapitre 4.

6. Le cas du graphène bicouche correspond à des particules de Dirac possédant une masse, pour lesquelles la relation entre le vecteur d'onde et le pseudo-spin est moins triviale.

Chapitre 2

Phénoménologie du transport électronique dans le graphène

Sommaire

2.1	Fabrication d'échantillons	14
2.2	Un matériau ambipolaire	16
2.2.1	Effet de champ	17
2.2.2	Résistance finie au point de Dirac	20
2.3	Influence du désordre sur le transport	21
2.3.1	Rôle des impuretés chargées	21
2.3.2	Impuretés ponctuelles	22
2.3.3	Influence du substrat	23
2.4	Conclusion	23

Introduction

Un cristal strictement bidimensionnel comme celui présenté au chapitre précédent est un objet purement théorique. En effet le théorème de Mermin-Wagner démontre par l'absurde qu'un cristal à une ou deux dimensions fondrait sous l'action des fluctuations thermiques à température finie. Le graphène existe cependant, mais doit être considéré comme un cristal bidimensionnel plongé dans un espace à trois dimensions. Le couplage entre les fluctuations thermiques dans le plan et hors du plan sauve le graphène de cette instabilité thermodynamique. Le prix à payer est l'apparition de vaguelettes statiques ("ripples") à la surface d'une membrane de graphène. La morphologie du graphène est également affectée par le substrat sur lequel il est déposé.

Si le graphène n'est pas *strictement* bidimensionnel, il ne possède pas de volume au sens des matériaux tridimensionnels. Le graphène est par essence une *surface*. Comme toute surface, le graphène est soumis à des pollutions environnantes qui peuvent modifier ses propriétés.

Ces constats sont issus d'un travail expérimental foisonnant et en constante évolution depuis la découverte du graphène en 2004. Dans ce chapitre nous décrirons les propriétés du graphène sous cet aspect expérimental. Nous nous concentrerons principalement sur les résultats obtenus sur du graphène exfolié.

2.1 Fabrication d'échantillons

Exfoliation du graphite

Le travail effectué durant cette thèse porte sur des échantillons de graphène obtenus par exfoliation. Cette méthode mise au point en 2004 par la groupe de Manchester est la première ayant permis de synthétiser du graphène sur un substrat isolant. Elle consiste à extraire un feuillet de graphène d'un cristal de graphite par voie mécanique. Dans sa première version cette technique consiste à frotter un cristal de graphite sur un substrat isolant. Elle fut ensuite améliorée afin de produire du graphène avec un plus grand rendement à l'aide d'un outil de pointe de la recherche actuelle : le scotch de bureau.

La procédure est la suivante : un morceau de graphite est déposé sur la face collante d'un morceau de scotch. celui-ci est ensuite plié en deux et déplié afin de cliver le morceau de graphite en deux. La procédure est répétée un dizaine de fois, et on obtient ainsi de nombreux morceaux de graphite couvrant la totalité de la surface du scotch. Le morceau de scotch est ensuite appliqué sur un wafer de silicium oxydé en surface puis retiré. Des cristallites de graphite sont alors transférées sur la surface du substrat et parmi celles-ci se trouvent des échantillons de graphène.

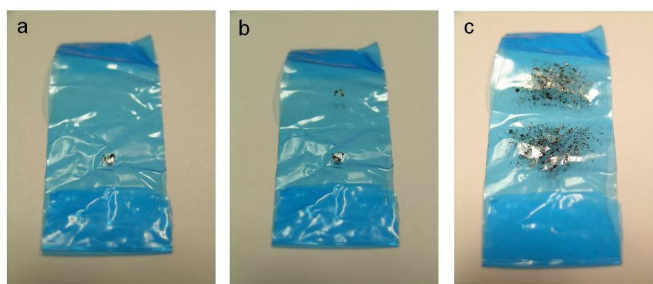


Figure 2.1 – Clivage d'un morceau de graphite à l'aide d'un morceau de scotch. **(a)** : Un morceau de scotch est déposé sur le scotch. **(b)** : Le morceau de graphite est clivé en pliant et dépliant le scotch. **(c)** : Après une dizaine de clivage.

Commence alors la recherche du graphène à l'aide d'un microscope optique. L'expérimentateur examine minutieusement le substrat de silicium, et cherche les cristaux les plus fins. Ceux-ci sont reconnaissables par leur transparence à la lumière : ils présentent une couleur très proche de celle du substrat. D'une manière surprenante, cette technique permet de distinguer sans ambiguïté les échantillons monocouches de ceux plus épais. La figure 2.2 présente une comparaison entre une image optique d'un échantillon obtenu par exfoliation durant la thèse et une image par microscopie à force atomique de ce même échantillon. L'image optique permet de visualiser les marches atomiques avec un contraste égal à celui de l'AFM.

Figure 2.2 – *Echantillon de graphène obtenu par exfoliation. Comparaison entre une image optique (a) et une image obtenue par microscopie à force atomique (b).*

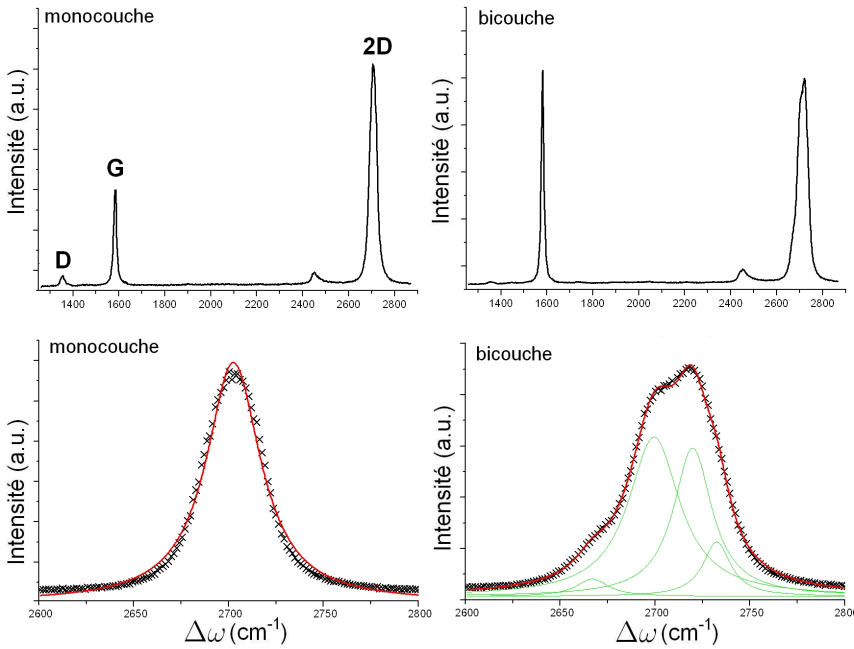
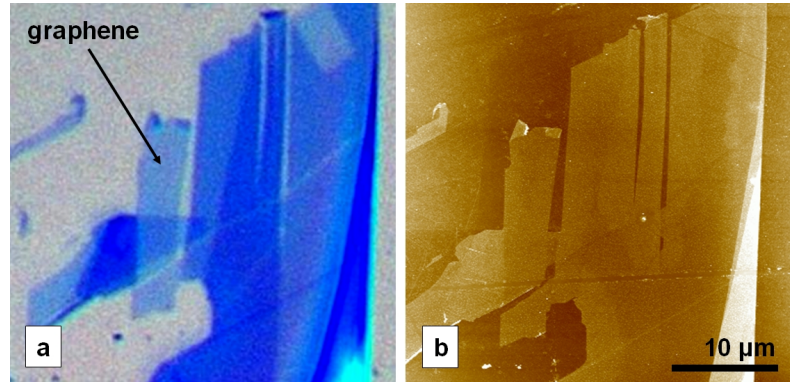


Figure 2.3 – *Spectres Raman d'échantillons de graphène exfoliés durant la thèse. Les spectres sont composés de trois pics : D, G et 2D. Pour un échantillon monocouche, le pic G est plus petit que le pic 2D, et ce dernier peut être interpolé par un lorentzienne. Dans le cas d'un échantillon bicouche, les deux pics ont la même taille et la forme du pic 2D peut être décrite comme la somme de quatre lorentzienne. Indépendamment du nombre de couches, le pic D indique la présence de désordre dans l'échantillon [39] [75].*

Le contraste obtenu par microscopie optique résulte d'interférences lumineuses au sein de l'oxyde de silicium présent sous le graphène [14]. La visibilité des échantillons dépend donc fortement de l'épaisseur de l'oxyde. Nous avons utilisé une épaisseur de 300nm, qui est une valeur standard très répandue au sein de la communauté. Une des premières étapes de

la thèse fut de confirmer le fait que l'on peut discriminer les échantillons monocouches par microscopie optique. Pour cela nous avons utilisé une méthode de caractérisation complémentaire : la spectroscopie Raman. L'acquisition de spectres Raman des échantillons est un outil qui permet de distinguer sans ambiguïté les échantillons monocouches [39]. La figure 2.3 montre les spectres caractéristiques d'échantillons monocouches et bicouches. La comparaison des spectres Raman avec les photos obtenues en microscopie optique ont permis d'affiner les réglages de la caméra CCD du microscope et d'arriver ainsi à l'identification systématique des échantillons monocouches.

Réalisation de contacts métalliques par lithographie

Une fois qu'un échantillon de graphène est localisé sur le substrat de silicium, on réalise des contacts métalliques par lithographie électronique. Ce procédé est résumé par la figure 2.4. Une couche de résine est déposée sur le substrat à l'aide d'une tournette. Cette résine est ensuite insolée par un faisceau d'électrons aux endroits des futurs contacts à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Ceci a pour effet de briser le polymère constituant la résine. On développe ensuite le motif isolé à l'aide d'un solvant sélectif : la résine est retirée uniquement aux endroits où elle a été insolée. On dépose alors du métal sur la totalité du substrat. Ce dépôt de métal peut être effectué par évaporation ou par pulvérisation du métal choisi. Enfin vient l'étape de lift-off : la résine restante est dissoute dans un solvant (acétone) ce qui a pour effet de dégager le métal. Les seules parties métalliques restantes sont celles qui ont été exposées lors de l'insolation.

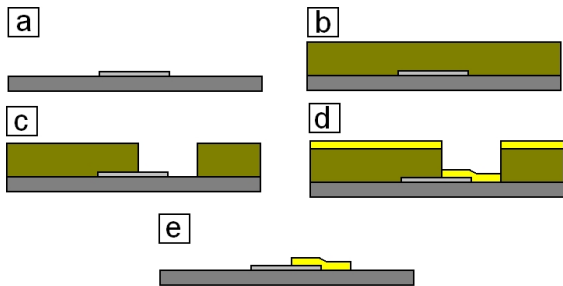


Figure 2.4 – Réalisation de contacts métalliques par lithographie. (a) Échantillon de graphène sur un substrat. (b) Dépôt d'une couche de résine (c) La résine est insolée puis développée. (d) Un métal est déposé sur la totalité du substrat. (e) Lift-off : la résine est dissoute, il ne reste que les contacts métalliques sur le graphène.

Les contacts métalliques sont constitués d'une bicouche titane(10nm)/or(50nm). L'or est un matériau très répandu dans la fabrication de contacts métalliques, grâce à sa faible résistivité. La sous-couche de titane est nécessaire pour assurer une bonne adhésion des pistes métalliques sur un substrat de silice. Elle permet également une résistance de contact faible avec le graphène [86]. Dans les chapitres 3 et 4 de cette thèse nous présenterons des résultats obtenus sur des échantillons de graphène contactés par des électrodes en or. Dans les chapitres 6 et 7, où nous étudierons des échantillons de graphène contactés par des électrodes supraconductrices, l'or a été remplacé par de l'aluminium.

2.2 Un matériau ambipolaire

La synthèse du graphène par exfoliation permet d'obtenir des échantillons sur un substrat arbitraire. Il est donc possible d'isoler du graphène sur des substrats isolants, condition nécessaire à la réalisation de mesures de transport. Le substrat le plus utilisé est un wafer de silicium oxydé en surface, un objet standard de la microélectronique. De plus, on utilise

des wafers dont le silicium est fortement dopé, de manière à être conducteur. Ceci permet d'appliquer un champ électrique à l'échantillon en polarisant le silicium, c'est-à-dire en utilisant le substrat comme une grille. Ceci permet de contrôler le potentiel électrochimique du graphène et de faire varier son énergie de Fermi. La figure 2.5 présente le montage permettant la mesure de la résistance en fonction de la tension de grille.

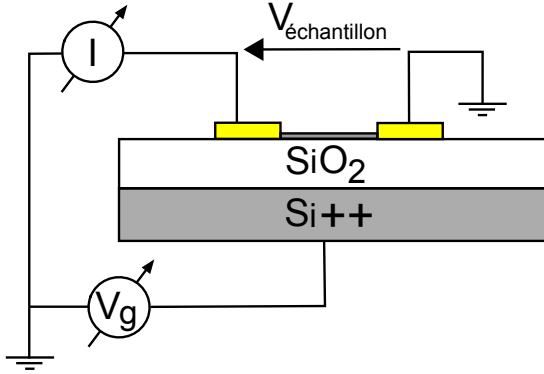


Figure 2.5 – Montage permettant la mesure de la résistivité du graphène en fonction de la densité de porteurs. Le substrat de silice isolante (en blanc) est utilisé comme une grille. La tension de grille V_g est appliquée directement au dos du substrat constitué de silicium dopé (en gris). L'échantillon de graphène située entre les deux électrodes métalliques (en jaune) est polarisé en courant. La mesure de la tension à ses bornes permet de remonter à sa résistance.

2.2.1 Effet de champ

La figure 2.6 montre la dépendance en tension de grille de la résistance d'un échantillon de graphène mesurée à $T = 4$ K. Cette courbe montre un maximum pour une tension de grille $V_g \approx 4$ V. Cette dépendance prouve les propriétés ambipolaires du graphène : en agissant sur la tension de grille, il est possible de faire varier le niveau de Fermi et de peupler le graphène avec des électrons et des trous.

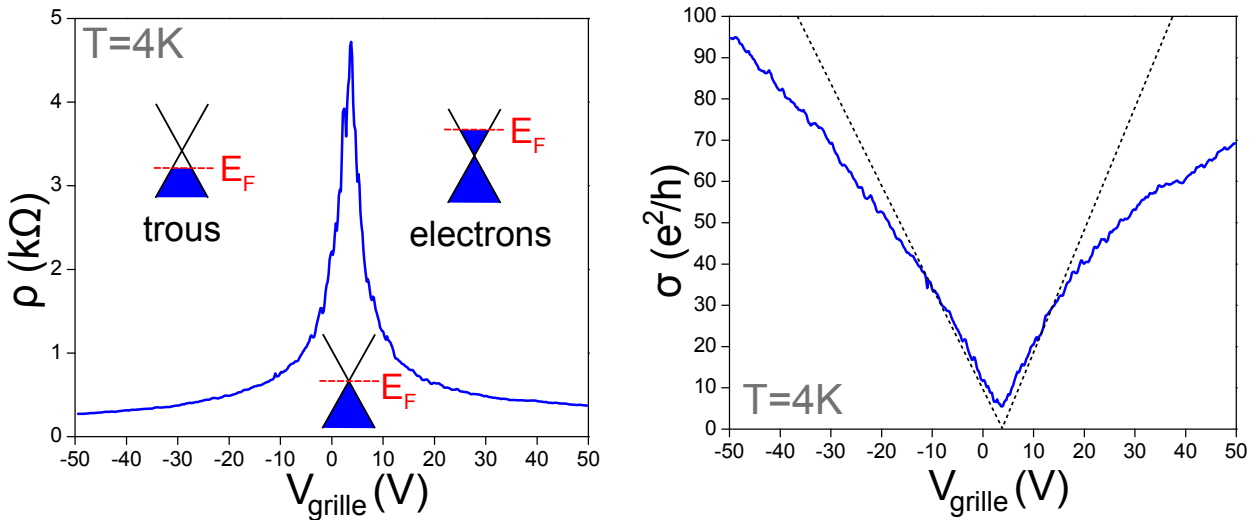


Figure 2.6 – **A gauche** : Résistivité d'un échantillon de graphène mesurée à deux contacts. **A droite** : Mêmes données, tracées en conductivité et en unités du quantum de conductance e^2/h . Les pointillés font apparaître un fit linéaire correspondant à l'équation 2.5 avec une mobilité $\mu = 7000$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Ce fit n'est pas valable pour des tensions de grille élevées.

Pour cet échantillon le point de Dirac n'est pas strictement situé à $V_g = 0$ V. Ce décalage résulte d'un dopage du graphène par son environnement. Durant la thèse, nous avons

observé que la position du maximum de résistance varie d'un échantillon à l'autre, et peut être comprise entre 0 et 30V.

Variations de l'énergie de Fermi

Dans le graphène l'énergie de Fermi E_F est donnée par :

$$E_F = \hbar v_F k_F \quad . \quad (2.1)$$

Dans un système bidimensionnel, le vecteur d'onde de Fermi est relié à la densité électronique n par

$$k_F = \sqrt{\frac{4\pi n}{g_s g_v}} \quad , \quad (2.2)$$

où g_s et g_v sont les facteurs de dégénérescence de spin et de vallée : dans le graphène $g_s = g_v = 2$. Le nombre de porteurs de charge n est proportionnel à la tension de grille appliquée, de la même manière que dans les armatures d'un condensateur. Le coefficient de proportionnalité entre la densité de porteurs n et la tension de grille est donc égale à la capacité par unité de surface du diélectrique utilisé selon

$$n = \alpha V_g \quad , \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{e} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad . \quad (2.3)$$

Dans le cas de la silice $\epsilon_r = 3.9$ et d'une épaisseur d'oxyde $d=300$ nm, la constante alpha vaut $7,4 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$.

Ainsi, on obtient l'ordre de grandeur de l'énergie de Fermi dans un échantillon de graphène en fonction de la tension de grille en Volts,

$$E_F(\text{meV}) = 31 \sqrt{V_g(V)} \quad . \quad (2.4)$$

Pour une mesure typique de transport dans le graphène, la tension de grille maximale est 50 V¹. Ainsi la densité électronique maximale est $n_{max} = 3,6 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ et l'énergie de Fermi maximale est $E_{max} = 0,22$ eV.

Détermination de la mobilité par effet de champ

On peut relier la conductivité d'un échantillon à sa densité électronique à l'aide de la formule de Drude

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = ne\mu \quad , \quad (2.5)$$

où l'on a introduit la mobilité $\mu = e\tau/m$ qui relie la vitesse moyenne de drift \vec{v}_d des porteurs de charge au champ électrique appliqué \vec{E} via $\langle \vec{v}_d \rangle = \mu \vec{E}$. Elle est proportionnelle à τ , le temps de libre parcours moyen des porteurs de charge. On peut donc écrire

$$\sigma = \alpha e V_g \mu \quad . \quad (2.6)$$

En supposant une mobilité constante, on peut donc évaluer la mobilité d'un échantillon par effet de champ à l'aide de la formule 2.6. Les premières mesures d'effet de champ sur le

1. Nous avons observé durant la thèse que les fuites de grille restent la plupart du temps négligeables en dessous de cette valeur.

graphène mirent en évidence un comportement quasi-linéaire de la conductance en fonction de la grille. Ainsi, cette méthode de calcul de la mobilité est très répandue au sein de la communauté scientifique pour estimer la qualité des échantillons de graphène.

Toutefois comme le montre la figure 2.6 certains échantillons exhibent un comportement non linéaire qui rendent l'hypothèse d'une mobilité constante critiquable. Ce débat sera détaillé au paragraphe 2.3.

La formule 2.6 permet toutefois d'estimer grossièrement la mobilité des échantillons de graphène afin de quantifier leur qualité. Pour les mesures présentées à la figure 2.6, on trouve $\mu \approx 7000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Les mobilités typiques rencontrées dans la littérature pour du graphène exfolié sur un substrat de silicium sont comprises entre 500 et 20000 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dans le cas d'échantillon suspendus la mobilité peut gagner un ordre de grandeur et les valeurs obtenues sont typiquement $\mu \approx 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [18]

Estimation du libre parcours moyen

La formule de Drude donnant la conductivité σ peut également s'écrire sous la forme

$$\sigma = \nu e^2 D \quad , \quad (2.7)$$

avec D la constante de diffusion du matériau, et ν la densité d'état au niveau de Fermi (par unité de surface), qui dans le graphène est donnée par

$$\nu = \frac{2}{\pi} \frac{k_F}{\hbar v_F} \quad . \quad (2.8)$$

En dimension 2, la constante de diffusion vaut $D = v_F l / 2$, où v_F est la vitesse de Fermi et l le libre parcours moyen. En injectant ces résultats dans l'équation 2.7, on obtient

$$\sigma = \frac{2e^2}{h} k_F l \quad . \quad (2.9)$$

Cette formule nous permet d'extraire le libre parcours moyen de la conductivité, et le résultat pour l'échantillon considéré dans ce paragraphe est donnée par la figure 2.7.

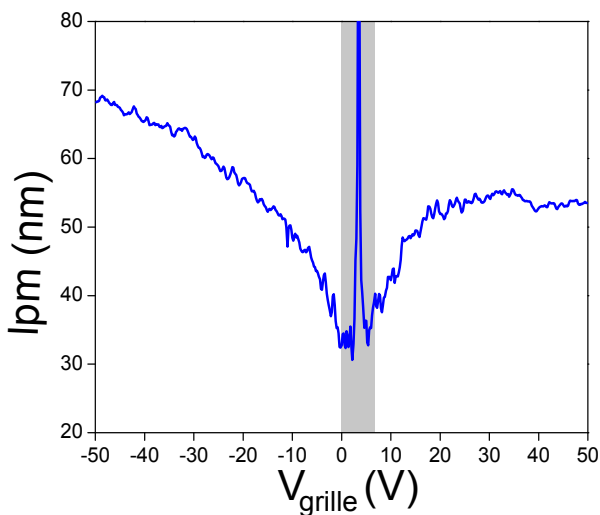


Figure 2.7 – Extraction du libre parcours moyen (lpm) en fonction de la tension de grille à l'aide de la formule 2.9. Le libre parcours moyen peut varier d'un facteur 2 en fonction de la grille. Cette méthode n'est pas valable dans la zone grisée.

On obtient $l \approx 50 \text{ nm}$. Pour de faibles tensions de grille, la valeur du libre parcours moyen diverge. Ceci est un artefact dû au fait qu'il est en fait impossible d'amener le graphène à une densité électronique nulle. Cette notion est détaillée dans le paragraphe suivant.

2.2.2 Résistance finie au point de Dirac

Lorsque le niveau de Fermi est au point de Dirac, la densité de porteurs est nulle et la conductivité devrait également s'annuler. Elle reste pourtant finie, de l'ordre de $4e^2/h$ [40][94]. Face à cette évidence expérimentale, des théories basées sur le cristal parfait de graphène ont tenté d'expliquer cette valeur. Ces théories reposent sur une conduction du courant par des états électroniques évanescents [57][100], et aboutissent à la prédiction universelle² suivante : $\sigma \approx 4e^2/\pi h$.

Il a fallu attendre les premières études sur du graphène volontairement dopé par exposition à des ions hélium et néon [24] pour apporter une évidence claire que cette valeur dépendait de l'environnement du graphène, donc que la valeur de la résistance au point de Dirac n'est pas universelle. Ces résultats ont suscité une volonté de mieux connaître la morphologie du graphène au point de Dirac. Un résultat déterminant a été l'observation de poches (ou "puddles") d'électrons et de trous au sein d'un feuillet de graphène. Cette observation a d'abord été effectuée à l'aide d'un microscope utilisant le blocage de Coulomb [68] puis une meilleure résolution spatiale a été obtenue à l'aide d'un STM [110].

Les poches d'électrons et de trous résultent d'un potentiel électrostatique inhomogène au sein d'un échantillon de graphène. Les premières mesures [68] ont pu quantifier ces variations et trouvent que le potentiel de surface est compris dans un intervalle $[-0.25V, 0.25]$ V correspondant à une variation de la densité électronique dans l'intervalle $[-1, 1]10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Cette plage de densité électronique correspond à une variation de la tension de grille d'environ 1.5V de part et d'autre du point de Dirac. Ceci est en bon accord avec les mesures de transport, qui montrent que la conductance d'un échantillon reste quasiment égale à sa valeur minimale sur une plage de tension de grille de l'ordre de 5V [94]. Il faut donc appliquer des tensions de grille plus élevées pour sortir du régime de poches d'électrons et de trous.

Les mesures par STM ont apporté un autre ingrédient important : la taille des poches est de l'ordre de 30 nm, ce qui est largement supérieur à la taille latérale des fluctuations de hauteur de l'échantillon (figure 2.8). Ce résultat discrédite donc un effet purement topographique. Il existe aujourd'hui un consensus sur le fait que ce sont des impuretés chargées adsorbées sur (ou sous) le graphène qui sont responsables de la formation de poches d'électrons et de trous.

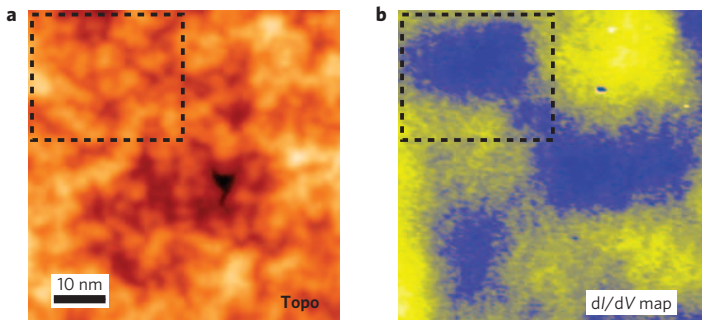


Figure 2.8 – A gauche : Image topographique d'un échantillon de graphène obtenue par STM. Les fluctuations de hauteur ont une extension spatiale de l'ordre de 5 nm. **A droite :** Carte de conductance tunnel obtenue en scannant la même surface. Les fluctuations de densité électronique apparaissent et leur taille latérale est de l'ordre de 30 nm. D'après [110]

En conclusion, nous pouvons affirmer qu'il est impossible d'amener un échantillon au

2. Le résultat dépend en fait fortement de la géométrie, mais une valeur universelle est retrouvée dans le cas d'échantillons très larges.

point de Dirac de manière homogène. Pour cette raison, le point où la résistance est maximale est parfois appelé "point de neutralité de charge" pour faire le distinguo avec le point de Dirac qui devient une notion locale. Dans ce rapport nous utiliserons indifféremment les deux expressions à moins que le contexte nous oblige à le préciser.

2.3 Influence du désordre sur le transport

Les premières expériences de transport révélèrent également le fait que les échantillons obtenus par exfoliation peuvent présenter des mobilités différentes. Le comportement de la résistance en fonction de la grille n'apparaît pas non plus comme un résultat universel. De nombreux efforts expérimentaux et théoriques ont alors été menés afin d'éclaircir ce comportement. Ces travaux tentent de répondre à la question suivante : Comment prédire la résistance du graphène à partir de sa structure microscopique ? Comme il est possible de modifier la densité électronique de ce matériau, les chercheurs se sont particulièrement concentrés sur la prédiction de la dépendance en tension de grille de la résistance du graphène.

Pour cela, il faut déterminer quelles formes de désordre sont prépondérantes dans le graphène et freinent le déplacement des porteurs de charge. Du côté théorique, ceci est effectué en établissant une théorie du transport dans le graphène dans laquelle on injecte des formes de désordre particulières afin d'en prédire les effets. Du côté expérimental, on peut modifier de manière maîtrisée l'environnement du graphène afin d'en observer directement l'impact sur la résistance. La comparaison entre théorie et expérience doit alors trancher sur la nature du désordre.

Si ce sujet fait encore débat aux sein de la communauté scientifique, de nombreuses avancées ont été effectuées et nous tentons ici d'en dresser une brève synthèse. Pour une analyse plus détaillée du sujet le lecteur peut se référer à deux revues [73][82].

2.3.1 Rôle des impuretés chargées

La présence de poches d'électrons et de trous prouve la présence d'impuretés chargées au voisinage du graphène. Plusieurs travaux théoriques ont donc été effectués afin de déterminer l'impact de ces impuretés sur les propriétés de transport. Par exemple, Hwang et al. [47] et Ando [7] ont utilisé une approche semi-classique, et Nomura et al. des simulations numériques basées sur le formalisme de Kubo-Greenwood [76]. Ces travaux aboutissent à une dépendance linéaire de la conductance en fonction de la tension de grille pour les impuretés chargées, de la forme

$$\sigma \propto \left| \frac{n}{n_i} \right| = \left| \frac{\alpha V_g}{n_i} \right|, \quad (2.10)$$

où n_i est la densité d'impuretés chargées. Une première série d'expériences sur des échantillons de graphène volontairement dopé grâce à des atomes de potassium confirma cette dépendance [25][26]. Le potassium est un métal alcalin qui agit comme un donneur d'électrons, ce qui résulte en une impureté chargée positivement adsorbée sur le graphène.

Cette expérience montra que la mobilité dépend bien de la quantité d'impuretés chargées et que cette dépendance est de plus linéaire conformément à la théorie. Elle débouche sur une valeur $n_i \approx 5 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ de la densité d'impuretés chargées intrinsèquement présentes sur le

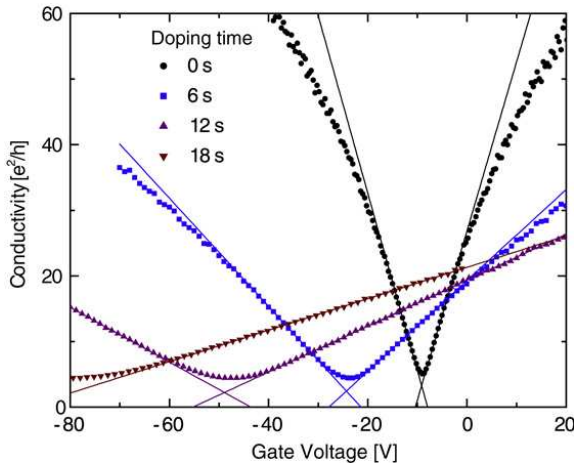


Figure 2.9 – Effet du dopage du graphène par des atomes de potassium sur la dépendance de la conductivité en fonction de la tension de grille. Le point de Dirac se déplace vers la gauche sous l'effet d'un dopage n . La pente de conductivité en fonction de la grille diminue lorsque la densité d'impuretés n_i augmente, conformément à l'équation 2.10. D'après[26].

graphène, pour un échantillon ayant une mobilité intrinsèque de l'ordre de $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Cette densité correspond à une distance entre impuretés de l'ordre de 20 nm.

Il existe un autre moyen d'agir sur le rôle des impuretés chargées, sans doper volontairement le graphène : on peut modifier la force des interactions coulombiennes en changeant la constante diélectrique du graphène. Ceci peut être effectué en utilisant divers substrats de constantes diélectriques différentes, ou encore en immergeant l'échantillon dans un solvant possédant une constante diélectrique très différente de celle de l'air. Théoriquement la mobilité devrait être augmentée d'un facteur 10 en utilisant du glycérol. Une augmentation de la mobilité a bien été observée mais celle-ci était uniquement de l'ordre de 50% [83]. Ceci confirme la présence d'impuretés chargées mais montre qu'elles ne constituent pas le mécanisme de diffusion dominant dans le graphène.

2.3.2 Impuretés ponctuelles

Des travaux théoriques ont été également menés afin de décrire l'effet de défauts neutres et ponctuels. Ces défauts peuvent être par exemple des lacunes dans le cristal. Il peut également s'agir d'adatoms formant des liaisons covalentes fortes avec le graphène et modifiant localement l'hybridation des orbitales, on parle alors d'états résonnants.

Les premiers travaux théoriques modélisèrent ces défauts par un potentiel décrit par une fonction δ de Dirac $V(\vec{r}) = V_0\delta(\vec{r})$ et utilisent une approche combinant la règle d'or de Fermi et l'approximation de Born [48]. Les calculs aboutirent à une contribution à la résistance indépendante de la grille. Il a plus tard été montré que l'approximation de Born n'était pas valide dans le graphène. Cette notion était toutefois très populaire à l'époque et de nombreux expérimentateurs ont utilisé ce résultat pour discriminer la contribution des impuretés ponctuelles à la résistance du graphène³.

L'utilisation d'états résonnants dans un calcul semi-classique de la conductivité [91] mène à une relation de la forme

$$\sigma \propto \frac{n}{n_i} \ln^2(\sqrt{\pi n} R) \quad , \quad (2.11)$$

où R est la taille du défaut qui est de l'ordre de la distance interatomique, et n_i la densité d'impuretés ponctuelles. Cette dépendance correspond bien au comportement exhibé par des

3. Par exemple [26], mais ce résultat est présent dans beaucoup d'autres articles

échantillons de graphène suspendus, dans lesquels la concentration d'impuretés chargées est censée être faible [82].

Du côté expérimental, des expériences de dopage du graphène par des atomes d'hydrogène qui créent théoriquement des états résonants ont montré que la mobilité du graphène était sévèrement affectée par ce type de défauts [83]. Ces expériences arrivent à la conclusion que ce type d'impuretés constituent le mécanisme dominant de la diffusion dans le graphène. Ces défauts sont de plus responsables de diffusion entre les deux vallées, ce qui fait apparaître un pic supplémentaire dans le spectre Raman du graphène (voir figure 2.3).

2.3.3 Influence du substrat

Les échantillons de graphène présentant actuellement les meilleures mobilités sont des échantillons suspendus. Ces échantillons peuvent être obtenus en gravant l'oxyde de silicium sous le graphène par voie chimique. Une mobilité record de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [18] peut être obtenue. Ce résultat nécessite toutefois de recuire l'échantillon à l'aide d'un fort courant de polarisation. Avant le recuit la mobilité des échantillons est de l'ordre de $30000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, ce qui est du même ordre de grandeur que les meilleures mobilités obtenues sur substrat de silicium. Ce résultat semble indiquer que ce n'est pas le substrat lui-même qui limite la mobilité de l'échantillon mais bien des impuretés en contact direct avec le graphène.

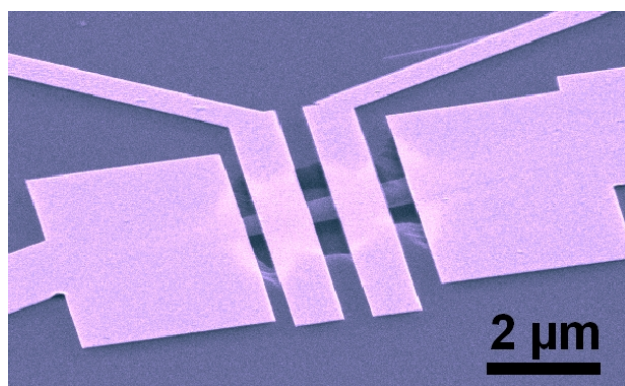


Figure 2.10 — *Echantillon de graphène suspendu obtenu par gravure chimique du substrat de silice. D'après [35].*

Récemment, des mobilités de l'ordre de $10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ont été obtenues dans du graphène exfolié sur un substrat de nitrure de bore fraîchement clivé [31]. Ce substrat possède alors une surface très plate, qui présente de plus un arrangement atomique hexagonal très proche de celui du graphène. Ce résultat va dans le sens contraire car il met en avant un rôle important du substrat dans la qualité des échantillons de graphène.

Le rôle du substrat dans la limitation de la mobilité du graphène est aujourd'hui encore mal connu.

2.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter les propriétés générales du graphène exfolié sous l'angle expérimental. Dans un échantillon de graphène exfolié la mobilité est limitée par la présence d'impuretés extrinsèque et la qualité des échantillons peut donc dépendre de l'environnement du graphène durant sa fabrication. L'existence de poches d'électrons et de

trous générée par des impureté chargées empêche d'amener un échantillon de graphène au point de Dirac de manière homogène.

Nous avons également introduit la façon dont sont extraites la mobilité et le libre parcours moyen d'un échantillon de graphène à l'aide de la courbe de la conductivité en fonction de la tension de grille $\sigma(V_g)$, à partir de la formule de Drude. Cette méthode nous permettra de caractériser la qualité des échantillons de graphène présentés dans cette thèse.

Deuxième partie

Phénomènes mésoscopiques dans le graphène

Introduction

Lorsque l'on réduit la taille d'un circuit électronique, des phénomènes quantiques liés à la nature ondulatoire des électrons apparaissent. Plusieurs questions se posent alors : Comment calculer la résistance d'un tel système ? Quelle est la longueur caractéristique en-dessous de laquelle les circuits électroniques possèdent un caractère quantique ? Dans les années 80, l'avènement des techniques de lithographie moderne va permettre la réalisation pratique de tels circuits. Ces dispositifs ont une taille mésoscopique, c'est-à-dire grande devant la distance interatomique, mais petite devant une échelle caractérisant la nature ondulatoire des électrons : la longueur de cohérence de phase.

En guise d'introduction, nous rappelons les grandeurs caractéristiques du transport électronique, de la plus courte à la plus longue.

Longueur d'onde de Fermi

Dans un métal, les propriétés de conduction sont gouvernées par les excitations électroniques présentes dans une fenêtre de l'ordre de $k_B T$ autour du niveau de Fermi. Comme l'énergie de Fermi E_F est de l'ordre de $10^4 K$ dans un métal, les électrons participant à la conduction ont donc une énergie proche de l'énergie de Fermi, même à température ambiante. Leur vecteur d'onde est égal à k_F , le vecteur d'onde de Fermi. On peut donc associer à un matériau une longueur d'onde de Fermi $\lambda_F = 2\pi/k_F$. Celle-ci est de l'ordre la distance interatomique dans les métaux. Elle est plus grande dans les semi-conducteurs où la densité électronique est basse et peut atteindre quelques dizaines de nanomètres.

Libre parcours moyen élastique

Historiquement le libre parcours moyen est une grandeur issue de la théorie de Drude de la conduction électrique dans les métaux. Il correspond à la distance typique entre deux événements de diffusion changeant la trajectoire d'un électron. Dans une théorie quantique il faut cependant différencier le libre parcours moyen élastique et inélastique. Le libre parcours moyen élastique est la distance entre deux événements de collision ne modifiant pas l'énergie de l'électron. Dans un cristal elle correspond à la distance moyenne entre des défauts dans la périodicité du potentiel, comme des impuretés ou des dislocations. Le libre parcours moyen élastique est typiquement de l'ordre de la dizaine de nanomètre dans les métaux désordonnés. Dans des structures hybrides semi-conductrices à haute mobilité ou dans le graphène suspendu, le libre parcours moyen électrique est de l'ordre du micron.

Longueur de cohérence de phase

Pour pouvoir observer des effets quantiques dans un échantillon conducteur, il faut que celui-ci soit cohérent au sens de la physique quantique : l'évolution des porteurs de charge doit être gouvernée par l'équation de Schrödinger. Cette cohérence est affaiblie lorsque qu'un

électron subit un choc inélastique, qui modifie son énergie et perturbe sa phase. On peut alors introduire la longueur de cohérence de phase l_ϕ , aussi appelée longueur de diffusion inélastique, qui caractérise l'échelle sur laquelle le transport électronique reste cohérent. Les expériences pionnières de la physique mésoscopique ont démontré que la longueur de cohérence de phase est grande devant le libre parcours moyen élastique. A basses température ($T < 1K$), elle est de l'ordre du micron dans les métaux, et peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres dans les semi-conducteurs à haute mobilité.

Chapitre 3

Effet Hall quantique dans le graphène

Sommaire

3.1	Formalisme de Landauer-Büttiker	30
3.1.1	Formule de Landauer	30
3.1.2	Généralisation à plusieurs contacts	31
3.2	Introduction à l'effet Hall quantique	31
3.2.1	Niveaux de Landau	32
3.2.2	Canaux de bord	33
3.3	Observation expérimentale de l'effet Hall dans le graphène	35
3.3.1	Géométrie à deux contacts	35
3.3.2	Géométrie en barre de Hall	37
3.3.3	Géométrie à trois contacts	38
3.4	Conclusion	41

3.1 Formalisme de Landauer-Büttiker

Suivant une idée de Landauer, on peut considérer le transport des électrons dans un échantillon cohérent comme la transmission d'ondes électroniques [29]. Ces ondes électroniques se propagent dans l'échantillon de la même manière que la lumière dans un guide d'ondes. Il existe des modes de transmission confinés selon la direction transverse à la propagation du courant. Ces modes sont aussi appelés canaux de conduction. Leur nombre est donné en dimension 2 par $M = \text{int}[2W/\lambda_F]$, où W est la largeur de l'échantillon et λ_F la longueur d'onde de Fermi.

Dans cette section nous considèrerons le cas d'un conducteur cohérent ($L < l_\phi$) reliant deux réservoirs dont le nombre de modes de conduction est bien supérieur à celui de l'échantillon. Les réservoirs sont caractérisés par les distributions de Fermi $f_g(E)$ et $f_d(E)$, respectivement associées au réservoir de gauche de droite.

3.1.1 Formule de Landauer

Dans le cas idéal ou il n'y a pas de désordre ($L < l$), chaque onde électronique est parfaitement transmise d'un bout à l'autre de l'échantillon. Le courant passant au travers de celui-ci s'écrit alors

$$I = \frac{2e}{h} \int dE M(E) [f_g(E) - f_d(E)] \quad , \quad (3.1)$$

où $M(E)$ est le nombre de modes de propagation électronique d'énergie E dans l'échantillon. A température nulle, et en supposant que le nombre de modes ne dépend pas de l'énergie, on aboutit à la formule de Landauer de la conductance

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} M = G_0 M \quad . \quad (3.2)$$

G_0 est le quantum de conductance. On remarque que la conductance ne dépend pas de la longueur de l'échantillon, car les électrons le traversent de manière balistique. Cette quantification de la conductance a pu être mise en évidence simultanément par deux groupes dans des systèmes de gaz d'électrons bidimensionnels à la fin des années 80 [103][106].

Les canaux de conduction peuvent ne pas être parfaits à cause de la présence de désordre. On leur associe donc un coefficient de transmission T et la formule de Landauer devient

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^M T_n \quad . \quad (3.3)$$

Si la valeur du coefficient de transmission est la même pour tous les canaux, alors $G = (2e^2/h) MT$, et on peut décomposer la formule de Landauer de la manière suivante :

$$G^{-1} = \frac{h}{2e^2 M} + \frac{h}{2e^2 M} \frac{1-T}{T} = G_C^{-1} + G_{ech}^{-1} = R_C + R_{ech} \quad (3.4)$$

Cette somme fait apparaître deux résistance en série en série : R_C et R_{ech} . La première est une résistance de contact, découlant du fait que le nombre de canaux dans l'échantillon est très inférieur au nombre de canaux dans les contacts. La deuxième est la contribution de l'échantillon à la résistance totale. Cette dernière est nulle lorsque T vaut 1, ce qui est conforme à l'intuition.

3.1.2 Généralisation à plusieurs contacts

Le formalisme de Landauer-Büttiker est une généralisation de la formule de Landauer à un échantillon connecté à plus de 2 réservoirs. Un tel type d'échantillon est représenté sur la figure 3.1.

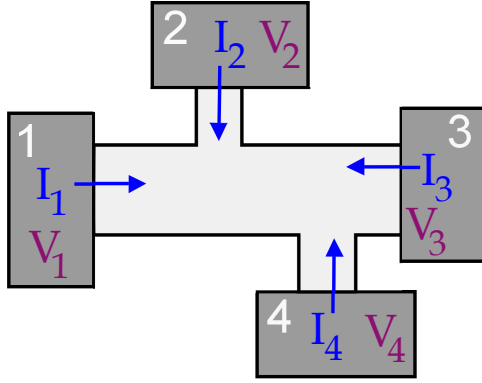


Figure 3.1 – *Echantillon à plusieurs contacts.* Chaque contact est un réservoir électronique caractérisé par un potentiel V_p relié à son potentiel chimique par $\mu_p = eV_p$. Le courant I_p est par convention le courant sortant du réservoir.

Le courant I_p sortant du réservoir p est donné par la formule

$$I_p = \frac{2e}{h} \sum_q \int \bar{T}_{p \leftarrow q}(E) [f_p(E) - f_q(E)] . \quad (3.5)$$

La somme sur q porte sur tous les contacts. Le terme $\bar{T}_{p \leftarrow q}(E)$ est la somme de tous les coefficients de transmission des canaux d'énergie E allant du réservoir q vers le réservoir p ,

$$\bar{T}_{p \leftarrow q}(E) = \sum_n T_{n, p \leftarrow q}(E) . \quad (3.6)$$

En supposant que cette grandeur ne dépend pas de l'énergie dans la fenêtre considérée¹, on obtient, à température nulle,

$$I_p = \frac{2e^2}{h} \sum_q \bar{T}_{p \leftarrow q} (V_p - V_q) , \quad (3.7)$$

où l'on a introduit V_p , le potentiel électrique du réservoir p .

3.2 Introduction à l'effet Hall quantique

La théorie de Drude prévoit un comportement de la résistance de Hall proportionnel au champ magnétique. Un traitement quantique aboutit par contre à une quantification de la résistance de Hall. La première observation de ce phénomène dans des transistors à effet de champ remonte à 1980 [62]. Dans le graphène l'effet Hall quantique présente des caractéristiques particulières résultant de la structure de bande atypique de ce matériau [78][111]. La découverte de l'effet Hall quantique et son observation dans le graphène ont toutes deux été récompensées par un prix Nobel, respectivement en 1985 et en 2010.

1. C'est-à-dire dans la fenêtre $\mu_p < E < \mu_q$, qui est la fenêtre d'énergie dont sont issus les électrons responsables du transport.

3.2.1 Niveaux de Landau

Electrons libres dans un champ magnétique

Les niveaux de Landau sont des états quantiques apparaissant dans un gaz bidimensionnels d'électrons libres soumis à un champ magnétique perpendiculaire. Ces états sont l'analogie quantique du mouvement cyclotron.

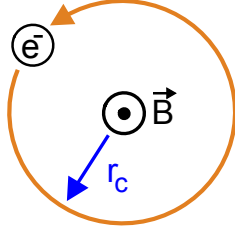


Figure 3.2 – *Mouvement classique d'un électron libre dans un champ magnétique. La pulsation cyclotron est égale à $\omega_c = eB/m$. Le rayon cyclotron dépend de la vitesse initiale v de l'électron : $r_c = v/\omega_c$.*

L'hamiltonien à deux dimensions d'un électron libre de quantité de mouvement \vec{p} dans un champ magnétique \vec{B} auquel est associé un potentiel vecteur \vec{A} s'écrit :

$$H = (p - e\vec{A})^2 \quad (3.8)$$

On peut montrer qu'il se simplifie à une forme similaire à celle de l'oscillateur harmonique [51] :

$$H = \hbar\omega_c \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (3.9)$$

Cet hamiltonien fait apparaître la fréquence cyclotron, $\omega_c = eB/m$. Les énergies des états propres sont équidistantes et données par :

$$E_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.10)$$

Ces niveaux d'énergie sont fortement dégénérés : le nombre d'états par niveau de Landau est égal au rapport du flux magnétique au travers de l'échantillon et du quantum de flux $\phi_0 = h/e$:

$$N = 2 \frac{\phi}{\phi_0} \quad (3.11)$$

Le facteur 2 rend compte de la dégénérescence de spin de l'électron. Ce résultat peut être retrouvé par un argument semi-classique. Le mouvement cyclotron classique d'un électron possède un rayon $r_c = v/\omega_c$. En utilisant la relation $E = (n + 1/2)\hbar\omega_c = mv^2/2$ pour $n = 0$, on trouve $r^2 = \hbar/eB$. La taille d'un état quantique de Landau dans l'espace est donc environ égale à $2\pi l_B^2$, où $l_B = \sqrt{\hbar/eB}$ est la longueur magnétique. Comme ces états ne doivent pas se recouvrir à cause du principe de Pauli, le nombre d'états disponible dans un échantillon de surface S est $N = S/(2\pi l_B^2) = \phi/\phi_0$.

On définit alors ν le facteur de remplissage des niveaux de Landau dans un échantillon contenant N_e électrons :

$$\nu = \frac{N_e}{N} = n_e 2\pi l_B^2 \quad (3.12)$$

Où n_e est la densité électronique du système. Enfin, il nous faut répondre à la question suivante : Quelle est la valeur du champ magnétique à partir de laquelle l'effet Hall

quantique se manifeste ? Pour que les états de Hall soit définis, il faut qu'un électron puisse effectuer plusieurs rotations cyclotrons avant de subir un événement de diffusion changeant sa trajectoire. Il faut donc que la fréquence cyclotron soit grande devant le taux de diffusion élastique $1/\tau_e$. Ce critère peut s'écrire :

$$\omega_c \tau_e \gg 1 \quad (3.13)$$

Ce qui est équivalent à un critère sur le champ magnétique B et la mobilité μ de l'échantillon :

$$\mu B \gg 1 \quad (3.14)$$

Les échantillons de graphène fabriqué au cours de la thèse ont généralement une mobilité de l'ordre de $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, qui correspond à une valeur du champ magnétique de 10 Teslas.

Niveaux de Landau dans le graphène

Un traitement quantique de l'effet Hall dans le graphène [42] mène à une quantification atypique des niveaux de Landau. Leur énergie est donnée par :

$$E_n = \lambda v_F \sqrt{2e\hbar B n} \quad ; \quad n \geq 0 \quad (3.15)$$

Le terme λ est l'indice de bande introduit au chapitre 1², et n est un indice positif entier. Cette relation est valable dans les deux vallées, et chaque niveau de Landau est ainsi dégénéré 4 fois. Le nombre d'états par niveau de Landau est donc donnée par :

$$N = 4 \frac{\phi}{\phi_0} \quad (3.16)$$

Toutefois, la situation est légèrement plus complexe pour le niveau d'énergie nulle. Il n'est en fait pas dégénéré 4 fois mais seulement 2 fois pour les électrons et les trous. Il est par contre situé au point de Dirac, ce qui ajoute une dégénérescence supplémentaire entre les électrons et les trous. Finalement on retrouve un facteur de dégénérescence de 4 mais la nature de ce niveau est différente des autres. Ceci sera visible dans les mesures de transport présentées à la section suivante.

Dans le cas du graphène bicouche, la relation est également atypique [69] :

$$E_n = \lambda \hbar \omega_c \sqrt{n(n-1)} \quad ; \quad n \geq 1 \quad (3.17)$$

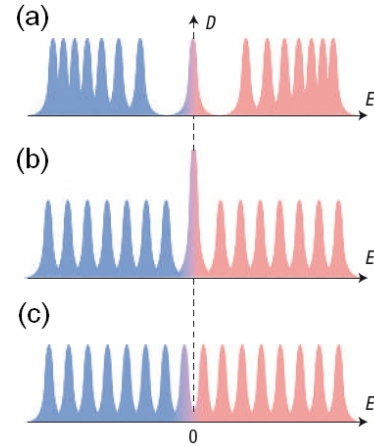
Les niveaux de Landau sont cette fois régulièrement espacés de $\hbar \omega_c$, comme dans le cas des électrons libres, mais il existe également un niveau d'énergie nulle partagé par les électrons et les trous. Celui-ci est dégénéré 8 fois, 4 fois pour les électrons et 4 fois pour les trous. Ces résultats sont résumés sur la figure 3.3.

3.2.2 Canaux de bord

Les états électroniques dans un champ magnétique forment donc des "bandes de conductions magnétiques" totalement dégénérées. A première vue, un tel système ne peut conduire

2. $\lambda = +1$ pour les électrons et -1 pour les trous

Figure 3.3 – Différents cas de quantification des niveaux de Landau. **(a)** Dans le graphène, l'énergie des niveaux est proportionnelle à \sqrt{n} , et il existe un niveau d'énergie nulle de même dégénérescence que les autres niveaux. Ce niveau est partagé par les électrons et les trous. **(b)** Pour le graphène bicouche, les niveaux sont régulièrement espacés et il existe également un niveau d'énergie nulle, dont la dégénérescence est deux fois celle des autres niveaux. **(c)** Gaz d'électrons libre bidimensionnel : les niveaux de Landau sont régulièrement espacés et il n'existe pas de niveau d'énergie nulle. D'après [40]



de courant électrique que si l'énergie de Fermi du système est strictement égale à l'énergie de l'une des bandes. Nous allons voir qu'il existe en fait un nombre fini d'états délocalisés situés aux bords de l'échantillon.

Considérons un échantillon bidimensionnel de largeur finie, modélisé par un potentiel $U(x)$, invariant par translation selon y . Ce potentiel est homogène dans tout l'échantillon, excepté sur les bords. Si l'on suppose que ce potentiel ne couple pas les niveaux de Landau, l'énergie des électrons est alors égale à $E_n(x) = E_n + U(x)$. Le niveau de Fermi croise alors tous les niveaux de Landau d'énergie inférieure à E_F (figure 3.4.a). Lorsque l'énergie de Fermi est située entre deux niveaux de Landau, le nombre de canaux de conduction disponibles est donc égal au nombre de niveaux entièrement remplis.

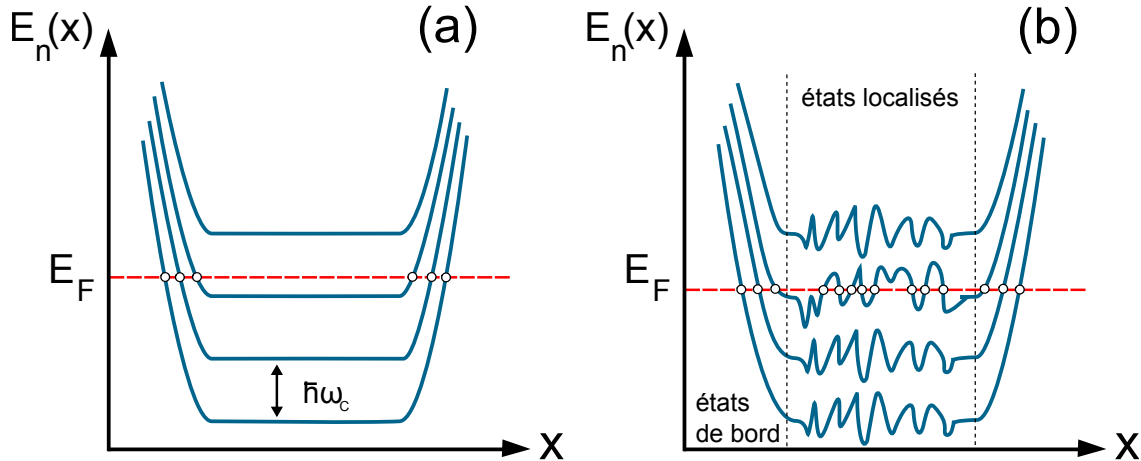


Figure 3.4 – **(a)** Dans le régime d'effet Hall quantique, l'énergie des niveaux de Landau est modifiée par le potentiel de confinement aux bords de l'échantillon. Le transport électronique est alors effectué via des états situés aux bords de l'échantillon. **(b)** Si l'échantillon est désordonné, il existe également des états à l'énergie de Fermi situés au centre de l'échantillon. En réalité ces états restent localisés et ne contribuent pas au transport électronique

Nous allons maintenant considérer le cas où du désordre est présent dans l'échantillon. La figure 3.4.b représente la situation d'un échantillon inhomogène, décrit par un potentiel

$U(x, y)$. Il existe des fluctuations du potentiel au centre de l'échantillon dues au désordre. On pourrait penser qu'il existe de nouveaux états disponibles pour la conduction du courant. On peut en fait montrer rigoureusement que les porteurs de charge se déplacent suivant les équipotentielles de $U(x, y)$. Ces équipotentielles forment des boucles fermées au centre de l'échantillon. Ainsi seuls les états de bord relient les deux extrémités de l'échantillon, et contribuent à la conduction électrique. Ceci correspond à une vision intuitive semi-classique représentée sur la figure 3.5. Cette localisation des niveaux de Landau a été observée spatialement à l'aide de mesures STM dans deux matériaux bidimensionnels : InAs [43] et le graphène [70].

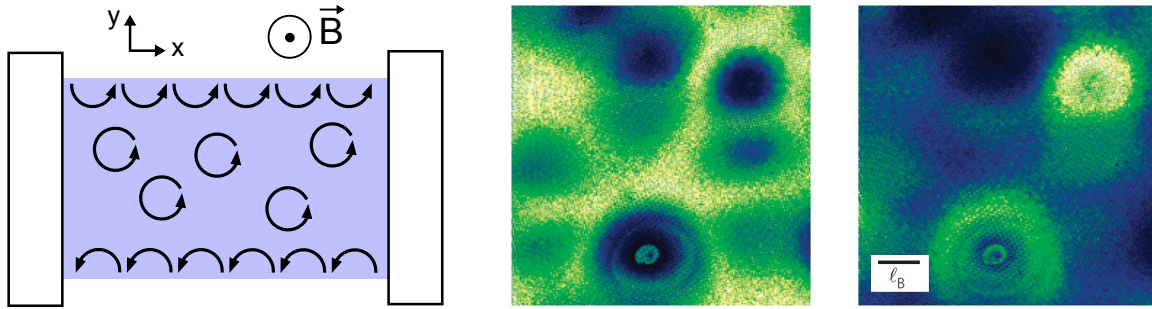


Figure 3.5 – **A gauche** : Schéma représentant les trajectoires semi-classiques dans le régime d'effet Hall quantique. Au centre de l'échantillon les électrons suivent des orbites localisées. Sur les bords, ils traversent entièrement l'échantillon et leur sens de propagation est différent pour chaque bord. **A droite** : Images STM de densité d'états obtenues sur du graphène épitaxié sous un champ magnétique de 8T. La première image sonde les états ayant une énergie strictement égale à celle d'un niveau de Landau. La deuxième sonde les états d'énergie légèrement supérieure, et fait apparaître des orbites localisées. Chaque image fait 100 nm de côté. d'après [70]

Enfin, les canaux de bords possèdent deux propriétés particulières : Ils se propagent dans un sens bien particulier, qui est différent pour chaque bord de l'échantillon. On parle de "chiralité" des canaux de bord, mais ceci n'a rien à voir avec la chiralité des électrons dans le graphène. De ce fait, les canaux de conduction en sens inverse sont séparés spatialement, leur couplage est très faible et il n'existe pas de mécanisme de rétrodiffusion possible.

Les canaux de bords de l'effet Hall quantique constituent un exemple expérimental unique de canaux rigoureusement balistiques. Leur observation permet d'illustrer de manière spectaculaire les idées développées par le formalisme de Landauer-Buttiker. C'est ce que nous allons faire dans la partie suivante.

3.3 Observation expérimentale de l'effet Hall dans le graphène

3.3.1 Géométrie à deux contacts

Comme expliqué à la section 3.1, la conductance d'un échantillon balistique relié à deux réservoirs est égale à $2e^2 M/h$, M étant le nombre de canaux de conduction. Dans le régime d'effet Hall quantique M est égal au nombre de niveaux de Landau entièrement remplis.

Lorsque l'énergie de Fermi varie, la résistance de l'échantillon prend donc des valeurs discrètes, multiples du quantum de conductance. Comme il est possible de contrôler le niveau de Fermi dans le graphène à l'aide d'une grille, cette quantification apparaît dans la courbe de conductance en fonction de la tension de grille.

La figure 3.6 montre l'évolution de la courbe $G(V_g)$ en fonction du champ magnétique, mesurée dans une géométrie à deux contacts. L'échantillon a été fabriqué durant la thèse.

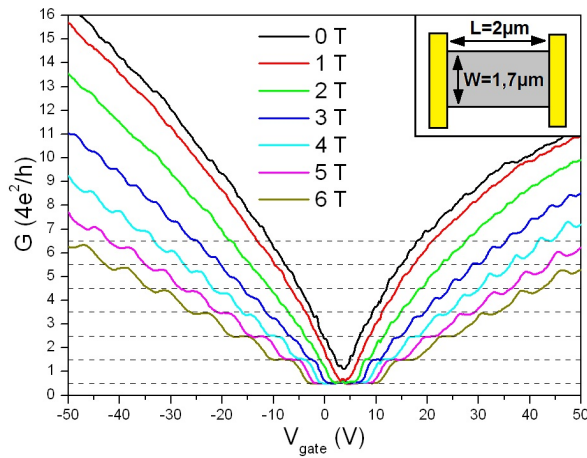


Figure 3.6 – Courbes de conductance en fonction de la tension de grille obtenues à $T=4.2$ K, pour différents champs magnétiques. En champ nul, la variation de la résistance est due à la variations du nombre de porteurs. Le point de Dirac est situé à $V_g=4$ V. On peut extraire de cette courbe la mobilité de l'échantillon : $\mu \approx 5000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Des plateaux apparaissent progressivement lorsque l'on augmente le champ magnétique. Pour $B=6$ T, les niveaux de Landau sont clairement séparés et la valeur de la conductance est quantifiée suivant des valeurs demi-entières de $4e^2/h$. **Encart** : Schéma de la géométrie de l'échantillon, les électrodes sont représentées en jaune et le graphène en gris.

On voit apparaître des plateaux pour une valeur du champ de 3 T. La mobilité de l'échantillon étant égale à $5000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, cette valeur du champ correspond bien au critère donné par l'équation 3.14. La conductance est alors quantifiée et donnée par la relation :

$$G = (M + 1/2) 4e^2/h . \quad (3.18)$$

Le terme $1/2$ peut paraître surprenant. Pour expliquer ce comportement, il faut se rappeler que chaque niveau de Landau est 4 fois dégénéré, sauf le niveau d'énergie nulle. Lorsque que l'énergie de Fermi traverse un niveau de Landau la conductance augmente de $4e^2/h$. Le niveau d'énergie nulle n'est que 2 fois dégénéré, et ne contribue à la conductance que d'une valeur $2e^2/h$. Il est donc responsable du terme $1/2$ apparaissant dans la formule 3.18.

Les changements de valeur de la conductance sont régulièrement espacés en fonction de la tension de grille. En effet pour remplir un niveau de Landau il faut apporter $N = 4\phi/\phi_0$ électrons au système. Le nombre d'électrons dans le le système est donnée par $N_e = n_e S = \alpha V_g S$. On obtient $n_e = 4B/\phi_0$, la densité électronique à apporter au système pour remplir un niveau de Landau. Celle vaut théoriquement $5,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour $B = 6$ T. Expérimentalement, la distance entre deux changements de valeur de la conductance est $\Delta V_g = 7,8 \pm 0.1 \text{ V}$ ce qui donne $\Delta n_e = 5,5 \pm 0,08 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, en bon accord avec la théorie.

3.3.2 Géométrie en barre de Hall

La géométrie la plus complète pour mesurer l'effet Hall est représentée sur la figure 3.7. C'est une géométrie à 6 contacts. Les contacts 1 et 2 servent à injecter un courant constant dans l'échantillon, les autres contacts sont des sondes de tension.

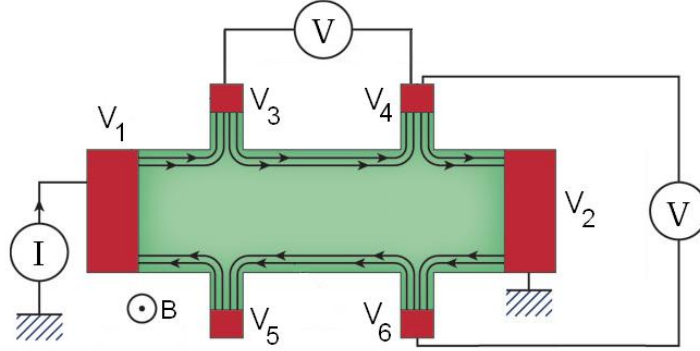


Figure 3.7 – Géométrie typique d'une barre de Hall. Le courant est injecté par le contact 1 et s'échappe par le contact 2. La tension mesurée entre les contacts 3 et 4 (ou 5 et 6) donne accès à la résistance longitudinale de l'échantillon. La tension mesurée entre les contacts 4 et 6 (ou 3 et 5) permet de remonter à la résistance de Hall. Les canaux de bords sont également représentés.

Supposons que l'on mesure la résistance longitudinale de l'échantillon à quatre contacts. Pour cela il faut mesurer le courant $I_{1 \rightarrow 2}$ entrant par le contact 1 et sortant par le contact 2 ainsi que la différence de tension entre les contacts 3 et 4. On introduit alors la notation suivante :

$$R_{12,34} = \frac{V_3 - V_4}{I_{1 \rightarrow 2}} \quad (3.19)$$

La résistance de Hall est obtenue en mesurant la différence de potentiel entre les contacts 4 et 6 :

$$R_{12,46} = \frac{V_4 - V_6}{I_{1 \rightarrow 2}} \quad (3.20)$$

Les premières expériences menées dans cette géométrie sur le graphène ont permis d'observer de manière claire la quantification de la résistance de Hall. Ce résultat est résumé sur la figure 3.8.

La résistance de Hall prend des valeurs quantifiées données par $R = (4e^2/h (M + 1/2))^{-1}$ et change de signe quand on passe le point de Dirac, car la charge des porteurs change également de signe. Entre deux niveaux de Landau, la résistance longitudinale de l'échantillon est nulle. Ce résultat surprenant vient du fait que l'on réalise une mesure à 4 contacts. On ne mesure donc que la résistance de l'échantillon et non celle des contacts (voir équation 3.4). Celle-ci s'annule car il n'y a aucune rétrodiffusion au sein de l'échantillon. Cette expérience confirme donc la nature balistique des canaux de bords dans le régime d'effet Hall quantique. Toutefois le véritable résultat réside dans la quantification atypique de la résistance de Hall dans le graphène. Ce phénomène constitue la première observation de la structure de bande linéaire du graphène grâce à une mesure de transport.

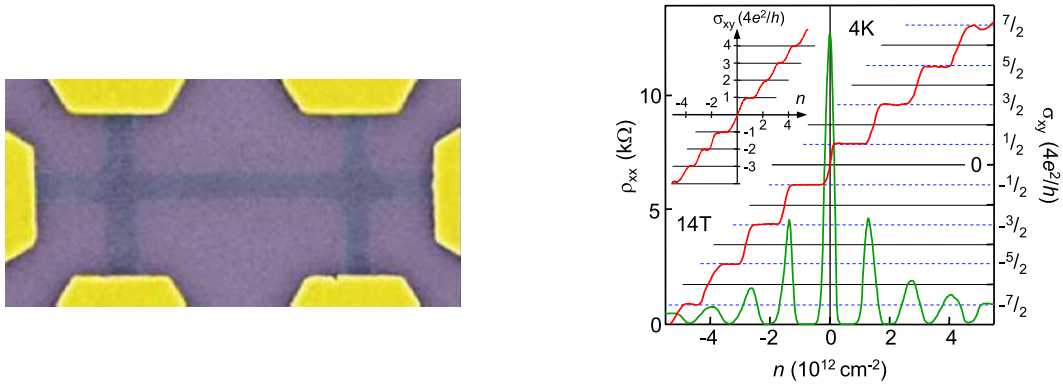


Figure 3.8 – A gauche : Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de graphène en forme de barre de Hall. La largeur du canal central est $0,2 \mu\text{m}$. **A droite :** Résultats de mesures de résistance en fonction de la densité de porteurs obtenues à $T=4\text{K}$ sous un champ magnétique de 14T . La courbe verte donne la résistance longitudinale ρ_{xx} de l'échantillon et la courbe rouge donne la conductance de Hall σ_{xy} . D'après [78]

Durant la thèse, deux échantillons en forme de barre de Hall ont été fabriqués par lithographie électronique. Le procédé de fabrication est le suivant : des électrodes en métal sont apposées sur le graphène par la méthode conventionnelle de lift-off. Une croix de Hall en résine est ensuite dessinée sur le flake de graphène à l'aide d'une deuxième lithographie électronique. L'échantillon est enfin soumis à un plasma d'oxygène qui a pour effet de graver le graphène non protégé par la résine. Après développement, l'échantillon a donc une forme de barre de hall.

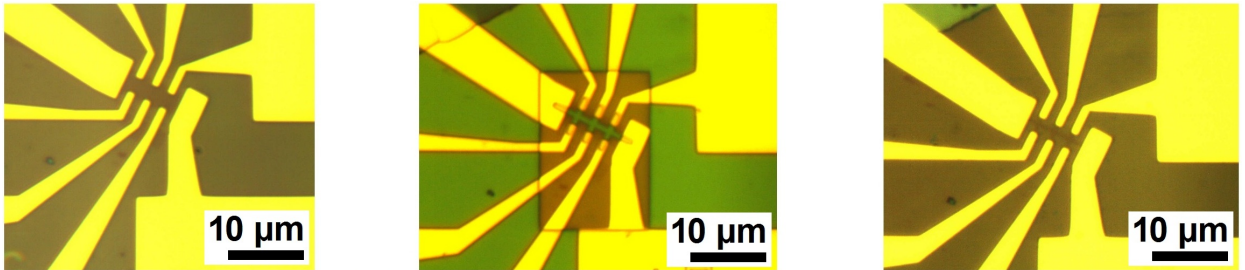


Figure 3.9 – Procédé de fabrication d'échantillons en barres de Hall. (a) Échantillon de graphène connecté à des électrodes en Or. **(b)** Une barre de Hall en résine est dessinée sur l'échantillon. **(c)** Après exposition de l'échantillon à un plasma d'oxygène et développement de la résine, une croix de Hall en graphène est obtenue.

Malheureusement, les deux échantillons fabriqués de cette manière ont montré une mobilité très faible et n'ont pas exhibé l'effet Hall quantique dans le domaine de champ magnétique accessible. Nous présenterons dans la section suivante des mesures effectuées dans une géométrie à trois contacts.

3.3.3 Géométrie à trois contacts

Dans l'intention de mesurer la quantification de la résistance de Hall, nous avons réalisé un échantillon possédant une géométrie à quatre contacts, présenté sur la figure 3.10.

Cet échantillon est celui qui a présenté la meilleure mobilité au long de la thèse ($\mu \approx 7000 \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). L'observation de l'effet Hall quantique a pu être facilement réalisée à une température de 4.2K. Toutefois nous n'avons pas été dans les conditions optimales d'observation de l'effet Hall car une des électrodes a été endommagée durant les mesures. Nous présentons donc dans cette section des résultats de mesure de résistance dans une géométrie à trois contacts. Ces résultats peuvent au premier abord paraître surprenants mais sont aisément expliqués à l'aide du formalisme de Landauer-Buttiker.

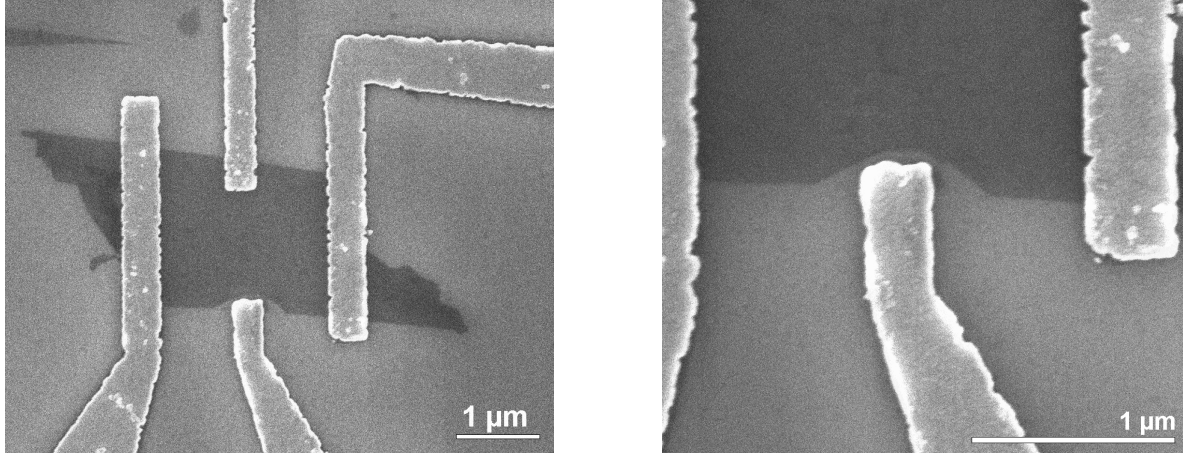


Figure 3.10 – Echantillon à quatre contacts destiné à une mesure de la résistance de Hall du graphène. Les électrodes ont été dessinées à l'aide des techniques de lithographie électronique standard, et évaporation d'une bicouche Titane(10nm)/Or(50nm). Les électrodes de gauche et de droite servent à injecter le courant, les deux autres sont des sondes de tension. L'électrode du bas a été endommagée durant les mesures suite à une décharge électrostatique.

Considérons une géométrie à quatre contacts représentée sur la figure 3.11. Le courant est injecté par les contacts 1 et 2, et les sondes de tension 3 et 4 permettent une mesure de la résistance de Hall. Comme il nous manque le contact 4, nous avons mesuré la différence de potentiel entre les contacts 2 et 3, et évalué la résistance suivante :

$$R_{12,32} = \frac{V_3 - V_2}{I_{1 \rightarrow 2}} \quad (3.21)$$

La figure 3.12 montre les courbes de résistance en fonction de la tension de grille obtenues dans cette géométrie. Les mesures ont été effectuées à $T=4\text{K}$. Pour un champ magnétique de 6T, le régime d'effet Hall quantique est atteint. On peut alors observer sur la courbe $R(V_{\text{grille}})$ à la fois l'apparition de plateaux de résistance, lorsque l'échantillon est peuplé par des électrons, et l'annulation de la résistance entre deux niveaux de Hall, lorsque l'échantillon est peuplé par des trous. On observe également que le fait de changer le signe du champ magnétique a pour conséquence d'échanger le rôle des électrons et des trous. Nous allons maintenant exploiter le formalisme de Landauer-Buttiker pour expliquer ce comportement.

Dans la géométrie à quatre contacts présentée sur la figure 3.11, on peut par exemple calculer le courant I_1 :

$$I_1 = \frac{2e^2}{h} \left[\bar{T}_{1 \leftarrow 2} (V_1 - V_2) + \bar{T}_{1 \leftarrow 3} (V_1 - V_3) + \bar{T}_{1 \leftarrow 4} (V_1 - V_4) \right] \quad (3.22)$$

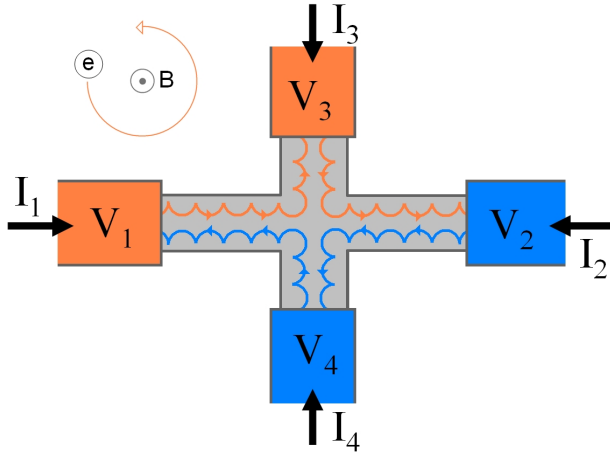


Figure 3.11 – Géométrie à quatre contacts, appelée "Croix de Hall". Les contacts 1 et 2 servent à injecter le courant et les contacts 3 et 4 sont des sondes de tension. Dans le cas où les porteurs de charge sont des électrons et que le champ magnétique est dirigé vers le lecteur, les canaux de bords situés en haut de l'échantillon se propagent vers la droite, et ceux situés en bas vers la gauche.

Le coefficient $\bar{T}_{p \leftarrow q}$ est égal au nombre de canaux de bords disponibles allant du contact q vers le contact p . Les seuls canaux de ce type proviennent du contact 4. Ainsi, $\bar{T}_{1 \leftarrow 2}$ et $\bar{T}_{1 \leftarrow 3}$ sont nuls. L'équation 3.22 se simplifie donc et on obtient :

$$I_1 = \frac{4e^2}{h} \left(M + \frac{1}{2} \right) (V_1 - V_4) \quad (3.23)$$

En utilisant ce raisonnement pour les quatre électrodes on obtient le jeu d'équations suivant :

$$I_1 = \frac{4e^2}{h} \left(M + \frac{1}{2} \right) (V_1 - V_4) \quad (3.24)$$

$$I_2 = \frac{4e^2}{h} \left(M + \frac{1}{2} \right) (V_2 - V_3) \quad (3.25)$$

$$I_3 = \frac{4e^2}{h} \left(M + \frac{1}{2} \right) (V_3 - V_1) \quad (3.26)$$

$$I_4 = \frac{4e^2}{h} \left(M + \frac{1}{2} \right) (V_4 - V_2) \quad (3.27)$$

De plus, les contacts 3 et 4 étant des sondes de tension, le courant qui les traverse est nul : $I_3 = I_4 = 0$. On obtient donc finalement :

$$V_3 = V_1 \quad (3.28)$$

$$V_4 = V_2 \quad (3.29)$$

$$I_1 = -I_2 = \frac{4e^2}{h} \left(M + \frac{1}{2} \right) (V_1 - V_2) \quad (3.30)$$

Dont on déduit :

$$R_{12,32} = \frac{V_1 - V_2}{I_{1 \rightarrow 2}} = \left[\frac{4e^2}{h} \left(M + \frac{1}{2} \right) \right]^{-1} \quad (3.31)$$

On retrouve ici le cas de la mesure à deux contacts, et une quantification de la résistance. On peut interpréter ce résultat de la manière suivante : le contact 3 est une sonde de tension en équilibre avec le bord haut de l'échantillon, dont les électrons sont issus du contact 1. L'échantillon étant cohérent, ces électrons ont conservé leur énergie et le potentiel mesuré

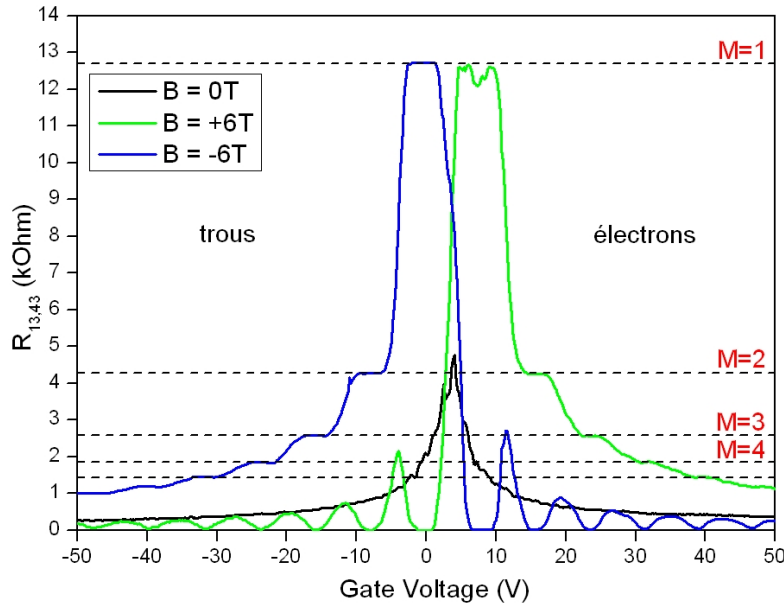


Figure 3.12 – Mesures de résistance en fonction de la grille dans une géométrie à trois contacts. La courbe noire est mesurée en champ nul, et donne la valeur de la tension de grille correspondant au point de Dirac : $V_g \approx 3V$. Lorsque le champ magnétique est égal à $+6T$, la résistance évolue par plateaux pour des tensions de grille supérieures à $3V$, et s'annule pour certaines valeurs de tension de grille inférieures à $3V$. On observe donc deux comportements distincts lorsque l'échantillon est peuplé par des électrons ou des trous. La même mesure sous un champ magnétique de $-6T$ fait apparaître le même phénomène, mais le rôle des électrons et des trous a été échangé.

est donc égal à celui du contact 1. La quantification de la résistance est en effet observée sur la figure 3.12 lorsque le champ est positif et que l'échantillon est peuplé d'électrons.

Que se passe-t-il si l'on change la charge des porteurs ? Ceci est représenté sur la figure 3.13. Les canaux de bords se propagent en sens inverse et le contact 3 sonde maintenant l'énergie des électrons issus du contact 2. La différence de potentiel $V_3 - V_2$ mesurée est donc nulle et on obtiendra $R_{12,32} = 0$. C'est bien ce qui est observé sur la figure 3.12 entre deux niveaux de Landau. Cette fois, la configuration à trois contacts mesure la résistance longitudinale de l'échantillon. Un changement de signe du champ magnétique a également pour effet de changer le sens de propagation des canaux de bord. Ainsi, dans un champ magnétique négatif on observe une nouvelle courbe qui est le symétrique par rapport au point de Dirac de la courbe mesurée en champ positif.

3.4 Conclusion

Le premier but que nous nous sommes fixés durant la thèse était l'observation de l'Effet Hall Quantique demi-entier. Ceci a nécessité la mise au point de la technique d'exfoliation, l'identification des échantillons monocouches par spectroscopie Raman, et la réalisation de contacts métalliques. Ce premier résultat marque donc le début des mesures de transport dans le graphène au sein du laboratoire. Nous avons ainsi confirmé que le procédé de fabrication des échantillons développé durant la thèse nous permettait de reproduire les expériences

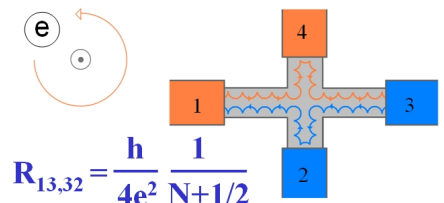
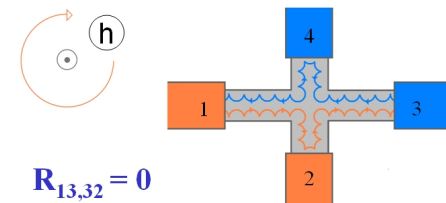
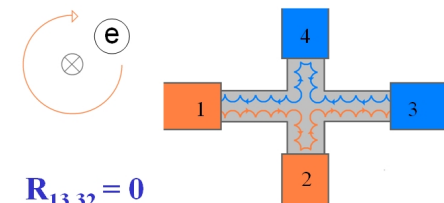
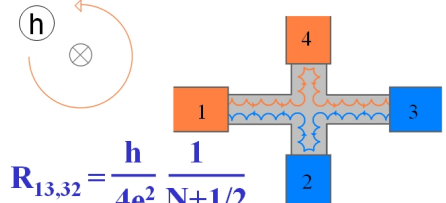
	electrons	holes
B>0	 $R_{13,32} = \frac{h}{4e^2} \frac{1}{N+1/2}$	 $R_{13,32} = 0$
B<0	 $R_{13,32} = 0$	 $R_{13,32} = \frac{h}{4e^2} \frac{1}{N+1/2}$

Figure 3.13 – Représentation schématique des trajectoires électroniques dans un échantillon de graphène. Le courant est injecté par le contact 1 et sort par le contact 3. Les électrodes 2 et 4 sont des sondes de tension et sont au même potentiel que les canaux de bord. Les électrodes qui sont au même potentiel chimique sont représentées de la même couleur. On mesure la tension entre les électrodes 3 et 2. Lorsque l'on change le signe des porteurs ou les sens du champ magnétique mesure ceci est équivalent à une mesure à deux contacts ou une mesure de la résistance de Hall.

pionnières de transport dans le graphène.

Enfin, nous mentionnerons qu'il existe un Effet Hall Quantique *fractionnaire* qui se traduit par l'observation de plateaux de conductance à des valeurs fractionnaires et non entières du quantum de conductance. Ce phénomène fut pour la première fois observé en 1982 par Horst L. Störmer et Daniel C. Tsui [99], ce qui leur valut le prix Nobel en 1988. La physique de l'effet Hall quantique fractionnaire repose sur les interactions électron-électron et dépasse le cadre de ce rapport. Ce phénomène a également été observé dans le graphène [19].

Chapitre 4

Fluctuations universelles de conductance

Sommaire

4.1	Concepts fondamentaux	44
4.1.1	Nature des fluctuations	44
4.1.2	Amplitude	47
4.1.3	Principe d'ergodicité et statistique	48
4.1.4	Moyennage des fluctuations	49
4.1.5	Corrélations des fluctuations	50
4.2	Localisation faible	50
4.3	Fluctuations universelles de conductance dans le graphène	53
4.3.1	Description de l'échantillon	53
4.3.2	Fluctuations en fonction de la grille	53
4.3.3	Fluctuations en fonction du champ	56
4.3.4	Corrélation des fluctuations	57
4.3.5	Fluctuations sous champ magnétique élevé	59
4.4	Conclusion	60

Introduction

Ce chapitre est dédié au phénomène de fluctuations universelles de conductance, qui a été observé dans les échantillons de graphène fabriqués durant la thèse. Dans un premier temps nous introduirons la physique des fluctuations universelles de conductance, puis nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus.

4.1 Concepts fondamentaux

Au début des années 1980, des mesures de magnétorésistance dans des cylindres métalliques de dimensions inférieures au micron révélèrent des oscillations périodiques de la résistance en fonction du champ magnétique [89][3]. Cet effet fut baptisé "effet Aharonov-Bohm" d'après un travail théorique précurseur [1]. Il existe en réalité deux types d'effet Aharonov-Bohm : L'effet périodique en flux magnétique $h/2e$ correspondant à une géométrie cylindrique et l'effet périodique en h/e correspondant à une géométrie en forme d'anneau [29]. Motivées par ces travaux, d'autres études de transport dans des fils métalliques mirent en évidence des fluctuations aperiodiques reproductibles de la magnétorésistance [101]. Ces fluctuations sont de même nature que l'effet Aharonov-Bohm : elles résultent d'interférences entre les différents chemins de propagation des porteurs de charge au travers d'échantillons diffusifs. Ces fluctuations possèdent un caractère universel car leur amplitude en conductance est environ égale à e^2/h , indépendamment de la conductance moyenne du système. Elles furent donc appelées "fluctuations universelles de conductance", et furent d'abord traitées dans le cadre d'une théorie perturbative [4][63] puis à l'aide du formalisme des matrices aléatoires [49]. Lee, Stone et Fukuyama proposèrent une revue du sujet en 1985 [64].

Dans cette partie nous présenterons l'effet Aharonov-Bohm afin d'introduire une vision intuitive des fluctuations universelles de conductance, puis nous introduirons la théorie de ces fluctuations.

4.1.1 Nature des fluctuations

Effet Aharonov-Bohm

Lorsque l'on mesure la magnétoconductance d'un anneau métallique de dimensions sub-microniques à basse température, il apparaît une oscillation périodique de la conductance en fonction du flux de champ magnétique contenu dans l'anneau, c'est l'effet Aharonov-Bohm. Cette oscillation est due à l'interférence entre les deux chemins possibles de propagation au travers de l'échantillon, qui correspondent aux deux branches de l'anneau.

Une analogie peut être faite avec l'expérience des trous d'Young, où le fait d'éclairer deux trous avec une source de lumière cohérente génère une figure d'interférence lumineuse observable sur un écran. Lors du passage de la lumière par les trous, les photons interfèrent avec eux-mêmes, induisant une probabilité d'arriver sur l'écran dépendant de la différence de phase entre les deux chemins de propagation.

Le coefficient de transmission des électrons traversant l'anneau est donné par

$$T = |t_1 + t_2|^2 \quad , \quad (4.1)$$

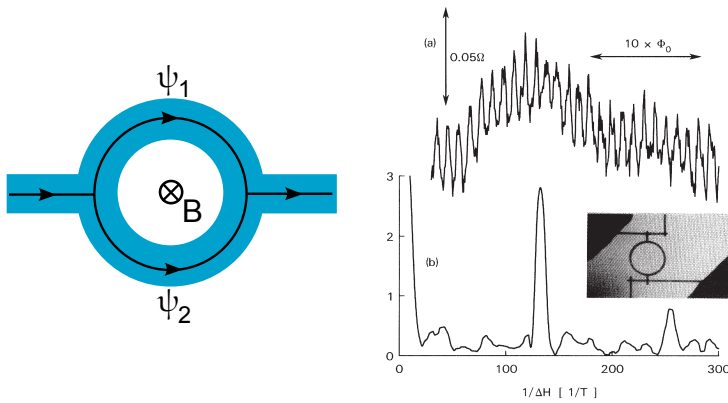


Figure 4.1 – **A gauche** : Représentation schématique d'un anneau Aharonov-Bohm. **A droite** : Mesure expérimentale d'un signal de magnétorésistance oscillant, de période $\phi_0 = e/h$, réalisée dans un anneau d'or de diamètre $0,8 \mu\text{m}$. La transformée de Fourier du signal met en évidence son caractère périodique. D'après [105].

où t_1 et t_2 sont les coefficients de transmission des deux branches de l'anneau. L'application d'un champ magnétique va modifier la phase de ces coefficients selon les formules

$$t_1(B) = t_1(0) e^{i\psi_1} \quad ; \quad \psi_1 = \frac{1}{\hbar} \int_1 (-e) \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (4.2)$$

$$t_2(B) = t_2(0) e^{i\psi_2} \quad ; \quad \psi_2 = \frac{1}{\hbar} \int_2 (-e) \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad , \quad (4.3)$$

où \int_1 et \int_2 sont des intégrales curvilignes le long des branches 1 et 2 de l'anneau. Nous avons introduit \vec{A} , le potentiel vecteur associé au champ magnétique B . En posant $t_1(0) = t_2(0) = t_0$ et $|t_0|^2 = T_0$, nous pouvons écrire :

$$T = 2T_0 + 2T_0 \cos(\Delta\psi(B)) \quad ; \quad \Delta\psi(B) = \psi_1 - \psi_2 \quad (4.4)$$

Enfin, on peut exprimer la différence de phase $\Delta\psi$ en fonction du champ magnétique,

$$\Delta\psi(B) = \int_1 (-e) \vec{A} \cdot d\vec{l} - \int_2 (-e) \vec{A} \cdot d\vec{l} = \int \int_S (-e) \vec{B} \cdot d^2\vec{S} = -\frac{e}{\hbar} BS = -\frac{e}{\hbar} \phi \quad . \quad (4.5)$$

Ici, $\phi = BS$ est le flux de champ magnétique dans la surface contenue à l'intérieur de l'anneau. On peut réécrire ce résultat sous la forme

$$\Delta\psi = -2\pi\phi/\phi_0 \quad ; \quad \phi_0 = h/e \quad . \quad (4.6)$$

La période des oscillations est donc fixée par le quantum de flux ϕ_0 , conformément aux résultats expérimentaux (figure 4.1). Il est remarquable que la probabilité de trouver un électron en sortie de l'anneau dépend du flux de champ magnétique à l'intérieur de celui-ci, y compris si le champ magnétique est nul dans les branches de l'anneau.

D'après la formule (4.4), les variations du coefficient de transmission T sont égales à sa valeur moyenne $2T_0$. Ce modèle simpliste correspond au cas où un seul canal de conduction est présent dans l'échantillon. Ce dernier peut être totalement ouvert ou fermé à cause des interférences. La variation de la conductance du système est donc égale au quantum de conductance $\delta G = e^2/h$.

Enfin, nous avons supposé que l'anneau d'Aharonov-Bohm est entièrement cohérent, c'est-à-dire que sa dimension est petite devant la longueur de cohérence de phase l_ϕ des électrons. Si ce n'est pas le cas l'effet Aharonov-Bohm est supprimé de manière exponentielle avec la taille L de l'anneau, $\delta G \propto \exp(-L/l_\phi)$.

Interférences dans les matériaux diffusifs

Dans les premières mesures d'effet Aharonov-Bohm dans une géométrie en forme d'anneau, des fluctuations apériodiques de la conductance furent observées, superposées à la dépendance périodique en fonction du champ [101]. Ces fluctuations aléatoires sont reproductibles, et sont également présentes dans des échantillons métalliques en forme de fil, où l'effet Aharonov-Bohm est absent. Elles ont donc été attribuées aux interférences entre les différents chemins de propagation à l'intérieur du métal lui-même.

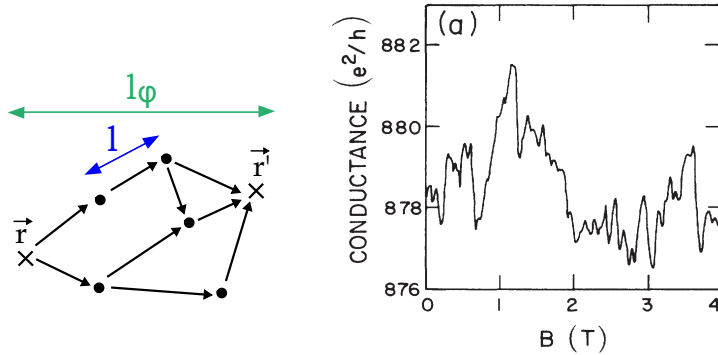


Figure 4.2 – **A gauche** : La probabilité de passage d'un électron d'un point \vec{r} à un point \vec{r}' dans un matériau diffusif est déterminée par le motif d'interférence entre de nombreux chemins. **A droite** : Mesure expérimentale d'un signal de magnétoconductance apériodique reproductible dans un fil d'or. D'après [64].

Dans le cas d'un système diffusif où la longueur de cohérence de phase l_ϕ est grande devant le libre parcours moyen, la propagation d'un électron dans un métal peut être représentée par la figure 4.2. Les interférences entre les différents chemins de propagation peuvent être perçues comme l'association de multiples effets Aharonov-Bohm, dont les "surfaces" sont différentes. La probabilité pour un électron de traverser l'échantillon ne sera plus une fonction périodique du champ magnétique mais une fonction aléatoire (ou "apériodique"), qui résulte de l'association de nombreux effets Aharonov-Bohm dont les périodes sont distribuées de manière aléatoire. La figure 4.2 présente des données expérimentales montrant bien cette variation aléatoire de la conductance en fonction du champ magnétique.

Les premiers calculs effectués dans une théorie de perturbation [64] aboutirent à un résultat surprenant : l'amplitude des fluctuations est indépendante de la conductance moyenne de l'échantillon, et environ égale au quantum de conductance e^2/h . Cette conclusion est confirmée par les observations expérimentales. Ce résultat est également retrouvé à l'aide de la théorie des matrices aléatoires, et peut être relié à des propriétés de symétries de l'Hamiltonien du système [11].

Il est nécessaire ici de préciser le vocabulaire utilisé. Le signal obtenu lors d'une mesure de fluctuations de conductance étant un signal aléatoire, nous ne pouvons pas parler rigoureusement d'amplitude mais plutôt d'écart-type. Appelons G le signal aléatoire, l'écart-type est alors défini par :

$$\delta G = \sqrt{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2} \quad (4.7)$$

La notation $\langle G \rangle$ correspond à la valeur moyenne du signal aléatoire G . La moyenne est effectuée sur les différentes valeurs que prend le signal G en fonction du paramètre sur lequel l'expérimentateur joue afin de faire varier G . Dans les métaux, ce paramètre est le champ magnétique mais dans le cas de nanostructures présentant un effet de champ, on peut également faire apparaître les fluctuations universelles de conductances en utilisant une grille

c'est à dire en faisant varier le niveau de Fermi de l'échantillon. Ceci aura pour effet de changer la longueur d'onde de Fermi et donc également de modifier le motif d'interférence fixant la conductance de l'échantillon.

Remarque sur la conductance des échantillon diffusifs

Le motif de fluctuations universelles de conductance est déterminé par la configuration spatiale du désordre propre à chaque échantillon. Si l'on prend deux échantillons du même matériau, et de même géométrie, leur conductance à basse température sera donc différente à cause des interférences électroniques causées par deux réalisations du désordre différentes. Il est donc impossible de définir une conductivité associée à un matériau dans un cadre mésoscopique. Par contre, la conductance moyenne d'un matériau obtenue sur un grand nombre de réalisations du désordre permet de définir une conductivité. Nous allons ici détailler ce résultat.

Dans un échantillon diffusif, les coefficients de transmission des canaux de conduction sont donnés par une distribution de Dorokhov [33] :

$$P(T) = 0 \quad \text{si} \quad 0 \leq T \leq T_{min} = 4\exp[-2L/l] \quad (4.8)$$

$$P(T) = \frac{l}{2L} \frac{1}{T\sqrt{1-T}} \quad \text{si} \quad T_{min} \leq T \leq 1 \quad .$$

$P(T)$ est la probabilité pour qu'un canal possède une transmission T pour une configuration donnée du désordre dans l'échantillon. Cette formule fait intervenir l , le libre parcours moyen et L la longueur de l'échantillon. Cette distribution représentée sur la figure 4.3 montre qu'un petit nombre de canaux ont transmission proche de 1 et que tous les autres ont une transmission proche de 0. On parle alors de canaux "ouverts" et "fermés". Si l'on injecte la distribution de Dorokhov dans la formule de Landauer-Buttiker on obtient

$$G \approx \frac{2e^2}{h} M \frac{l}{L} \quad , \quad (4.9)$$

qui permet de retrouver la formule de Drude $\sigma = n_e e^2 l / v_F m$ via les formules $G = \sigma S / L$ et $M = 4S / \lambda_F^2$, pour un échantillon de section S . On peut donc retrouver le concept de conductivité introduit dans le cadre de la théorie semi-classique du transport électronique. Il faut par contre préciser que la distribution de Dorokhov donne la conductance moyennée sur un grand nombre de réalisations du désordre. Le fait de moyenner sur le désordre "efface" l'effet des interférences et permet de retrouver le résultat semi-classique.

L'expression 4.9 fait apparaître un *nombre effectif de canaux* $N_{eff} \approx Ml/L$ qui sont tous complètement ouverts. Ce résultat fut entrevu par Imry [49] dans les années 80, et montre que dans un métal les états électroniques ne sont pas tous délocalisés.

4.1.2 Amplitude

Nous allons ici préciser l'amplitude des fluctuations universelles de conductance à température nulle. Le résultat obtenu en 1985 par Lee et Stone [64] dans une théorie de perturbation peut être écrit de la manière suivante [10] :

$$\delta G = \frac{g_s g_v}{2} \frac{1}{\sqrt{\beta}} C \frac{e^2}{h} \quad (4.10)$$

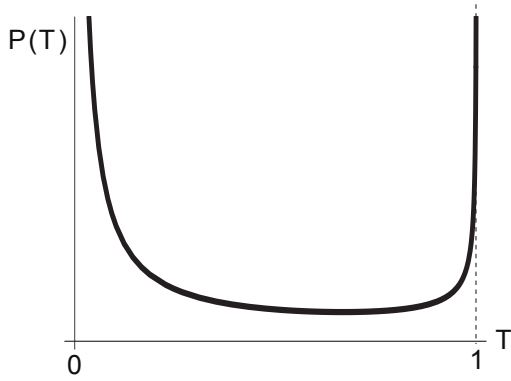


Figure 4.3 — *Distribution de Dorokhov des coefficients de transmission dans un échantillon diffusif, pour un rapport $L/l=10$. D'après [15].*

Les termes g_s et g_v traduisent respectivement la dégénérescence de spin et de vallée du matériau considéré. Par exemple g_v vaut 2 si il y a deux vallées dégénérées. Le terme β est sensible à la symétrie par renversement du temps. Il vaut 1 dans le cas où celle-ci est présente et 2 si cette symétrie est brisée. La symétrie par renversement du temps peut être aisément brisée par application d'un champ magnétique. Le préfacteur C dépend de la dimensionnalité et de la forme de l'échantillon considéré. Dans le cas d'un hypercube de dimension d , c'est-à-dire un échantillon dont toutes les dimensions sont égales, la valeur de C est donnée ci-dessous [84] :

$$d = 1 : C \approx 0.73 \quad (4.11)$$

$$d = 2 : C \approx 0.86 \quad (4.12)$$

$$d = 3 : C \approx 1.10 \quad (4.13)$$

On remarque que dans cette géométrie particulière, le préfacteur C dépend peu de la dimensionnalité du système considéré. Dans les cas des dimensions 2 et 3, C va de plus dépendre de la géométrie de l'échantillon considéré. Nous détaillons ici le cas de dimension 2 qui peut être décomposé selon les deux cas asymptotiques suivants [61] :

$$L_x \gg L_y : C \approx 0.73 \quad (4.14)$$

$$L_y \gg L_x : C \approx 0.68 \sqrt{\frac{L_y}{L_x}} \quad (4.15)$$

Où l'on mesure la conductance de l'échantillon selon la direction x . Dans le cas (4.14) d'un échantillon long et fin on retrouve le cas $d = 1$. Par contre si l'échantillon est large et court, alors l'amplitude des fluctuations varie avec la géométrie de l'échantillon, selon l'équation (4.15). Le caractère universel des fluctuations de conductance est donc affaibli dans cette situation.

4.1.3 Principe d'ergodicité et statistique

Les valeurs données dans la section 4.1.2 sont des valeurs théoriques calculées à partir d'une théorie de perturbation, ou à l'aide de la théorie des matrices aléatoires. Ces deux techniques raisonnent d'une manière similaire : elles évaluent l'écart-type de la conductance d'un échantillon diffusif en effectuant une moyenne statistique sur un grand nombre de

réalisations du désordre. Ainsi, le signe $\langle \dots \rangle$ apparaissant dans l'équation 4.7 est dans ce cadre théorique une moyenne sur les réalisations possibles du désordre dans l'échantillon.

Pour un expérimentateur il n'est généralement pas possible de faire varier le désordre dans un échantillon. On évalue donc les variations et valeurs moyennes de la conductance en faisant varier le déphasage entre les trajectoires de diffusion. Ceci peut être effectué à l'aide d'un *champ magnétique* ou en faisant varier la longueur d'onde de Fermi grâce à l'application d'une *tension de grille*. Le signe $\langle \dots \rangle$ n'a alors plus exactement la même signification.

Ces deux approches sont équivalentes si le fait de moyenner sur différentes réalisations du désordre donne le même résultat qu'une moyenne sur différentes réalisations du motif d'interférence à l'intérieur de l'échantillon. Ceci revient à faire une hypothèse d'ergodicité sur le comportement du système en fonction du paramètre utilisé par l'expérimentateur¹. On suppose donc que le fait de modifier les interférences est équivalent à l'exploration de toutes les configurations possibles du désordre.

Un premier test de l'hypothèse d'ergodicité peut être réalisé en évaluant la statistique des fluctuations de conductance. D'après les théories mentionnées plus haut, celle-ci doit être gouvernée par une loi normale. Ceci est effectué en représentant l'histogramme des fluctuations de conductance obtenues expérimentalement.

4.1.4 Moyennage des fluctuations

Les prédictions théoriques de l'amplitude des fluctuations universelles de conductance citées à la section 4.1.2 sont valables à $T=0$, et dans le cas où l'échantillon considéré est entièrement cohérent. Pour des températures finies, les fluctuations universelles de conductance sont affaiblies pour deux raisons distinctes.

- Premièrement, la longueur de cohérence de phase l_ϕ est finie et peut être inférieure aux dimensions de l'échantillon. Dans ce cas l'échantillon se subdivise en régions de taille l_ϕ incohérentes entre elles ce qui a pour effet de moyenner les fluctuations.
- Deuxièmement, les porteurs de charge entrant dans l'échantillon ont des énergies réparties dans une fenêtre de l'ordre de $k_B T$ autour du niveau de Fermi. L'évolution de la phase de ces porteurs sera donc différente lors de la traversée de l'échantillon.

La différence de phase entre deux porteurs d'énergies différentes après la traversée de l'échantillon sera de l'ordre de l'unité pour une différence d'énergie $\Delta E \sim E_{Th} = \hbar/t_{Th}$ où t_{Th} est le temps de traversée de l'échantillon, appelé temps de Thouless. Dans le cas d'un échantillon diffusif de longueur L le temps de Thouless vaut $t_{Th} = L^2/D$, où D est la constante de diffusion. Ainsi lorsque l'énergie thermique $k_B T$ est supérieure à l'énergie de Thouless E_{Th} la phase des porteurs de charge peut être décorrélée. Ce critère est équivalent à un critère sur la longueur L de l'échantillon : Le moyennage thermique est important si $L > l_T = \sqrt{\hbar D/k_B T}$.

1. Cette hypothèse a été testée expérimentalement dans le cas où l'expérimentateur peut faire varier le désordre dans l'échantillon [67]

En dimension 2 et 3 la réduction de l'amplitude des fluctuations est donnée par [64] :

$$\delta G \propto \left[\frac{l_c}{L} \right]^{(4-d)/2} ; \quad l_c = \min(l_\phi, l_T) \quad (4.16)$$

Où L est la longueur de l'échantillon dans la direction de propagation du courant. On remarque que dans les cas $d = 2, 3$ les longueurs l_ϕ et l_T jouent le même rôle bien qu'elle agissent sur les fluctuations selon deux mécanismes physiques différents. Ceci est une coïncidence et n'est pas le cas en dimension 1, où il faut distinguer deux régimes [4] :

$$\delta G \propto \frac{l_T}{L} \left[\frac{l_\phi}{L} \right]^{1/2} ; \quad l_T < l_\phi < L \quad (4.17)$$

$$\delta G \propto \left[\frac{l_\phi}{L} \right]^{3/2} ; \quad l_\phi < l_T < L \quad (4.18)$$

4.1.5 Corrélations des fluctuations

Un motif de fluctuations de conductance est un signal aléatoire corrélé, dans le sens où il faut faire varier le paramètre expérimental (B ou E_F) d'une valeur finie pour obtenir une réalisation de la conductance décorrélée de la précédente. Cette valeur est de l'ordre de la distance moyenne en deux maxima consécutifs du signal aléatoire. Elle est définie comme la largeur à mi-hauteur de la fonction d'autocorrélation du signal aléatoire.

Lorsque l_ϕ ou l_T sont inférieures aux dimensions de l'échantillon, les corrélations des fluctuations sont également affectées. Le champ magnétique de corrélation en dimension 2 et 3 est égal à :

$$B_c \approx \frac{\phi_0}{l_c^2} ; \quad l_c = \min(l_\phi, l_T, L) \quad (4.19)$$

On suppose ici que la taille d'un côté de l'échantillon est L . Le champ de corrélation peut donc être interprété comme le champ magnétique nécessaire à l'ajout d'un quantum de flux dans une région de l'échantillon de taille l_c . Lorsque l'échantillon est entièrement cohérent, c'est la surface de l'échantillon perpendiculaire au champ magnétique qui détermine B_c .

Lorsque l'expérimentateur agit sur l'énergie de Fermi pour faire varier la tension de grille, l'énergie de corrélation (en dimension 2 et 3) est :

$$E_c \approx \max(E_{Th}, k_B T) ; \quad E_{Th} = \frac{\hbar D}{L^2} \quad (4.20)$$

A température nulle l'énergie de corrélation est égale à l'énergie de Thouless. Lorsque celle-ci est inférieure à $k_B T$, l'énergie de corrélation est sensible à la température de l'échantillon.

4.2 Localisation faible

Avant d'appliquer la théorie des fluctuations de conductance que nous venons de détailler aux mesures réalisées durant la thèse, il nous faut mentionner un phénomène connexe : la *localisation faible*. Dans le cas du graphène la manifestation de ce phénomène est atypique, et révèle un type d'interférence particulier des porteurs de charge.

Localisation faible dans les métaux

Nous avons précédemment introduit le fait que les interférences modifient la probabilité de passage d'un électron d'un point \vec{r} à un point \vec{r}' dans un milieu désordonné. Cette probabilité se calcule en sommant sur les amplitudes de probabilité complexes A_i correspondant aux différents chemins possibles de propagation à travers l'échantillon,

$$P(\vec{r}, \vec{r}') = \left| \sum_i A_i \right|^2 = \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i \neq j} A_i A_j^* \quad (4.21)$$

Le premier terme de l'équation 4.21 décrit une sommation classique de probabilité sur les différents chemins, et n'est pas sensible aux interférences. Il correspond à la théorie semi-classique du transport électronique, donc à la formule de Drude. Le second terme rend compte des interférences entre les différents chemins de propagation et apporte des corrections de l'ordre de e^2/h à la conductivité, comme l'effet Aharonov-Bohm et les fluctuations universelles de conductance.

Si l'on considère maintenant la probabilité de retour de l'électron à sa position d'origine $P(\vec{r}, \vec{r})$, on peut montrer que celle-ci est systématiquement renforcée par la présence des interférences. Il existe en effet des couples de trajectoires particuliers dont les interférences sont toujours constructives à l'origine. Il s'agit de trajectoires symétriques l'une de l'autre par renversement du temps. Cette symétrie se traduit mathématiquement par $A_1 = A_2^*$ et la probabilité totale de retour à l'origine est alors donnée par

$$|A_1 + A_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2\text{Re}(A_1 A_2^*) = 2(|A_1|^2 + |A_2|^2) \quad (4.22)$$

Ce résultat est deux fois plus grand que la probabilité classique de retour à l'origine ($|A_1|^2 + |A_2|^2$). Les interférences ont alors tendance à localiser la particule et ce phénomène est appelé *localisation faible* car les corrections à la conductivité sont du même ordre que les fluctuations de conductance $\delta\sigma \approx e^2/h$. En dimension 2 cette correction est donnée par

$$\delta\sigma = -\frac{e^2}{\pi^2 \hbar} \ln \left(\frac{l_\phi}{l} \right) \quad (4.23)$$

Il existe deux différences importantes entre le phénomène de localisation faible et les fluctuations universelles de conductance.

Premièrement, la localisation faible nécessite l'existence de la symétrie par renversement du temps. Celle-ci peut être brisée en appliquant un champ magnétique, qui va induire un déphasage entre les trajectoires A_1 et A_2 , et ainsi détruire les interférences constructives. La localisation faible est donc neutralisée par l'application d'un champ magnétique, ce qui n'est pas le cas des fluctuations universelles de conductance. La valeur caractéristique du champ pour laquelle la localisation faible est supprimée est identique à celle introduite au paragraphe 4.1.5 caractérisant la corrélation des fluctuations de conductance.

Deuxièmement, dans le cas où la symétrie par renversement du temps est présente, la contribution de la localisation faible à la conductivité est toujours négative quelque soit la configuration du désordre dans l'échantillon. Ainsi, le fait de moyenner théoriquement sur le désordre ne fait pas disparaître la contribution de la localisation faible, alors que les fluctuations de conductance sont "gommées" par un tel traitement. Historiquement, les premières théories de perturbation visant à décrire l'effet des interférences sur le transport dans les

milieux diffusifs sont donc passées à côté des fluctuations de conductance qui requièrent de calculer l'*écart-type* de la conductance et non sa *valeur moyenne*. Les premières mesures de fluctuations n'étaient donc pas un résultat attendu, à cause de cette subtilité.

Cas du graphène : Antilocalisation faible

La signature expérimentale de la localisation faible est une magnétoconductance positive : l'application d'un champ magnétique neutralise la localisation des électrons, ce qui favorise le transport, et la conductance de l'échantillon augmente. Tikhonenko et al.[96] ont observé un changement de signe de la magnétoconductance dans un échantillon de graphène en faisant varier la densité de porteurs. Ces résultats sont présentés sur la figure 4.4.

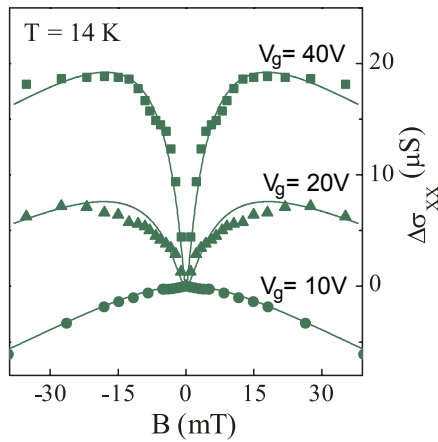


Figure 4.4 – . Mesures de magnétoconductance réalisées sur un échantillon de graphène par Tikhonenko et al.[96], pour différentes tensions de grille V_g . Le point de Dirac est situé à $V_g \approx 5 V$. Pour $V_g = 40 V$, on observe une augmentation de la conductance avec l'application d'un champ magnétique, signature de la localisation faible. Lorsque que l'on se rapproche du point de Dirac on observe le phénomène inverse, appelé antilocalisation faible.

Dans le graphène les interférences entre les trajectoires symétriques par renversement du temps sont destructives et non constructives, ce qui mène à la délocalisation des particules. On parle alors d'*antilocalisation faible*. Cet effet découle d'une phase additionnelle acquise par un électron lorsqu'il effectue une trajectoire fermée, appelée *phase de Berry* et qui est liée à la topologie de l'espace des phases de la fonction d'onde électronique. C'est la nature spinorielle des fonctions d'ondes qui introduit cette phase de Berry singulière valant π dans le cas du graphène. Cet effet est également supprimé par l'application d'un champ magnétique, et l'on observe une magnétoconductance négative.

Pour que l'antilocalisation faible soit observable, il faut que le pseudo-spin soit conservé pendant que l'électron effectue une trajectoire fermée. Cette condition n'est pas remplie si l'électron subit une diffusion entre les deux vallées de la structure de bande durant cette trajectoire fermée. On parle de diffusion *intervallée*, causée par des défauts localisés à l'échelle de la structure atomique. Dans ce dernier cas, on retrouve la localisation faible. Par contre, une diffusion *intravallée* conserve le pseudospin et favorise l'antilocalisation. Ainsi, la théorie de la localisation faible dans le graphène [60] fait apparaître une compétition entre localisation et antilocalisation, gouvernée par le rapport entre les temps τ_{inter} et τ_{intra} , qui sont les temps de diffusion intervallée et intravallée. La transition observée dans l'expérience de Tikhonenko et al. est donc attribuée à une modification de ce rapport, mais la description microscopique de ce comportement n'est pas encore établie.

4.3 Fluctuations universelles de conductance dans le graphène

Les interférences électroniques atypiques présentes dans le graphène ont un impact sur la localisation faible mais aussi sur les fluctuations universelles de conductance. Ce problème a été traité sous l'angle de la théorie des perturbations par deux groupes [61] [45], qui aboutissent à des résultats similaires. Ces travaux prévoient une amplitude des fluctuations supérieure à celle des métaux conventionnels : $\delta G_{\text{graphene}} = 2\delta G_0$, où δG_0 correspond au cas conventionnel. Les grandeurs caractéristiques des corrélations des fluctuations ne sont en revanche pas affectées par la prise en compte de la nature chirale des particules.

Comme dans le cas de la localisation faible, ce résultat est sensible au type de diffusion présente dans le système. Dans le cas d'une forte diffusion entre les vallées, cet effet est supprimé par la non-conservation du pseudospin. Ainsi, les échantillons de graphène présentant les signatures de la localisation faible ne peuvent exhiber ce phénomène. C'est le cas des échantillons fabriqués durant la thèse, qui n'ont pas montré de signe d'antilocalisation. Ainsi l'analyse qui va suivre se place dans le cadre de la théorie conventionnelle des fluctuations universelles de conductance que nous avons introduite dans ce chapitre.

Dans cette partie sont présentés des résultats expérimentaux obtenus durant la thèse. Le but de cette étude est de caractériser en détail les fluctuations de conductance dans un échantillon de graphène fabriqué au sein du laboratoire, et de comparer ces mesures avec la littérature expérimentale existant sur le sujet.

Nous étudierons dans un premier temps ces fluctuations en faisant varier le niveau de Fermi à l'aide d'une grille, puis à l'aide d'un champ magnétique.

4.3.1 Description de l'échantillon

L'échantillon étudié dans cette section est représenté sur la figure 4.5.a. Les électrodes sont constituées d'une bicouche titane(5nm)/or(50nm). La longueur de l'échantillon est $L = 0.6 \mu\text{m}$ et sa largeur $W = 1.3 \mu\text{m}$. Sa mobilité peut être évaluée à partir de la courbe $\sigma(V_g) = G(V_g)L/W$ (figure 4.5.b) et donne $\mu \approx 700 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ce qui est une mobilité faible par rapport aux mobilités présentes dans la littérature. Une estimation du libre parcours moyen à l'aide de la formule $\sigma = (k_F l)2e^2/h$ (figure 4.5.c) aboutit à une valeur $l \approx 10\text{nm}$. On peut alors en déduire la constante de diffusion $D = v_F l/2 \approx 50 \text{ cm}^2/\text{s}$.

La connaissance de la constante de diffusion permet d'évaluer l'énergie de Thouless de l'échantillon : $E_{Th} = \hbar D/L^2 \approx 13 \mu\text{eV}$ correspondant à une température de 150 mK.

Dans tout ce chapitre les mesures ont été effectuées à une température $T = 1,5 \text{ K}$, obtenue par pompage d'un bain d'hélium liquide. La longueur thermique à $T = 1,5 \text{ K}$ vaut $l_T = 160 \text{ nm}$, et est donc inférieure aux dimensions de l'échantillon.

4.3.2 Fluctuations en fonction de la grille

La figure 4.6.a présente la courbe de conductance en fonction de la tension de grille. La courbe possède une forme globale en V due à la variation du nombre de porteurs dans

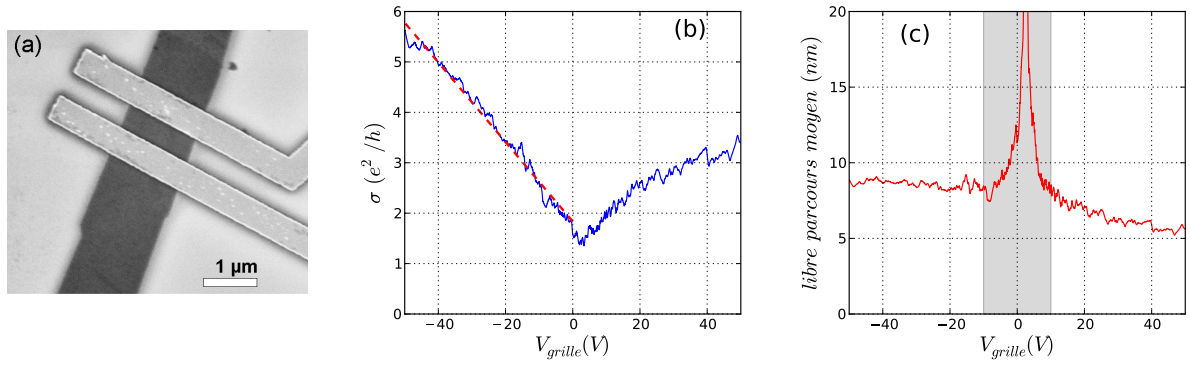


Figure 4.5 – (a) Image par microscopie électronique à balayage de l'échantillon de graphène (gris foncé), sur lequel sont apposées deux électrodes métalliques. (b) Courbe de la conductivité $\sigma = GL/W$ en fonction de la tension de grille. La mobilité $\mu \approx 700 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ est évaluée grâce à un fit linéaire de la branche de gauche. (c) Libre parcours moyen en fonction de la grille. La zone grisée représente la zone où cette évaluation n'est pas valide.

l'échantillon. A cette forme en V s'ajoute un motif de fluctuations aperiodiques. Ce dernier est reproductible et son amplitude est de l'ordre de e^2/h .

Afin d'extraire ce motif de fluctuations de la courbe $G(V_{grille})$, nous avons utilisé la méthode suivante : la variation globale de la conductance est estimée à l'aide d'un polynôme de degré 2 pour des valeurs de grilles comprises entre -50 V et 0 V (courbe rouge), puis cette variation lente est soustraite aux données brutes de conductance. Cette méthode a été répétée pour différentes valeurs de champ magnétique, dans le but d'obtenir une statistique plus riche. Les valeurs de champ choisies sont suffisamment espacées pour que le motif des fluctuations soit différent. La figure 4.6.b. résume ces résultats.

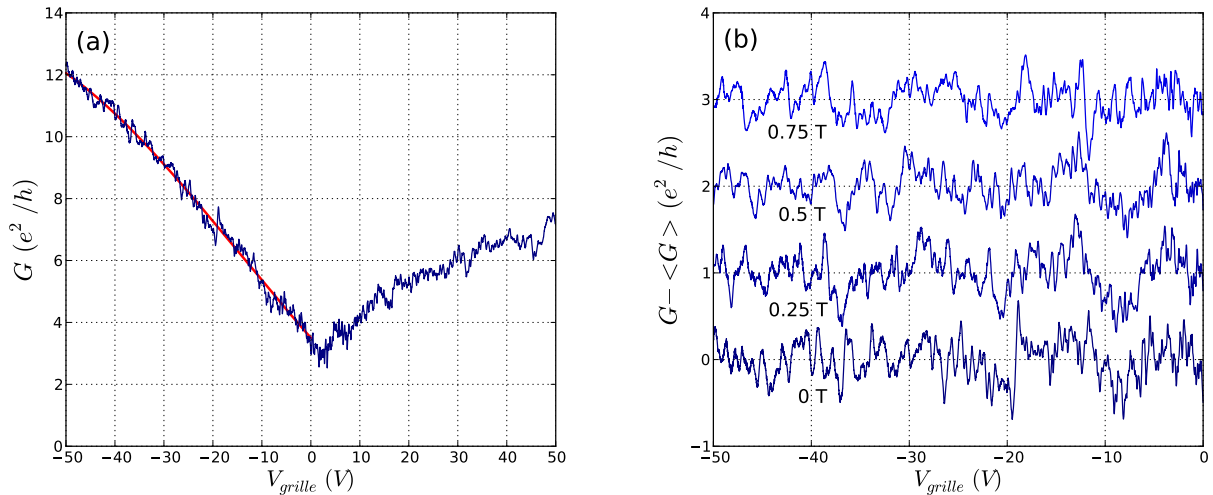


Figure 4.6 – (a) Conductance de l'échantillon étudié en fonction de la tension de grille. Un polynôme de degré 2 est utilisé pour soustraire la variation globale de la conductance (courbe rouge, branche de gauche). (b) Ecart de la conductance à la valeur donnée par la courbe rouge. Cette mesure est répétée pour différentes valeurs du champ magnétique, indiquées sous les courbes. Celles-ci sont décalées verticalement de e^2/h pour plus de clarté.

On estime alors la valeur de l'écart-type des fluctuations de conductance à l'aide de la

formule 4.7. La figure 4.7.a présente les valeurs obtenues pour chaque champ magnétique imposé.

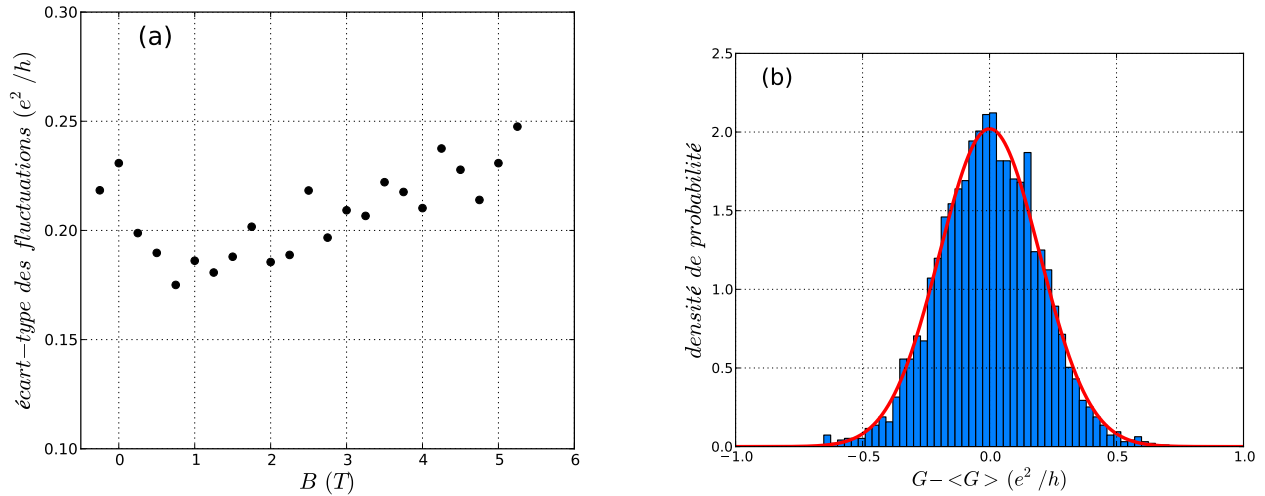


Figure 4.7 – (a) Ecart-type des fluctuations de conductance évalué à partir des mesures de conductance en fonction de la tension de grille, pour différents champs magnétiques. L’amplitude des fluctuations décroît entre 0T et 0,5T, puis augmente à plus fort champ. (b) Histogramme des fluctuations de conductance en fonction de la grille. Le signal a été accumulé pour des valeurs de champ allant de 0,5 à 3T, afin d’obtenir une statistique plus riche.

On observe que l’amplitude des fluctuations diminue pour des valeurs du champ magnétique comprises entre 0 et 0,5 T, puis a tendance à augmenter à plus haut champ.

La diminution de l’amplitude des fluctuations à bas champ est associée à la brisure de la symétrie par renversement du temps découlant de l’application d’un champ magnétique. Cette brisure de symétrie s’accompagne en théorie d’une diminution de l’amplitude des fluctuations de conductance d’un facteur $\sqrt{2}$ (équation 4.10). Cette valeur semble cohérente avec les mesures. L’augmentation de l’amplitude des fluctuations pour des champs magnétiques supérieurs à 1 T est due à l’apparition de niveaux de Landau au sein de l’échantillon. Cette affirmation sera discutée plus en détail dans la suite de cette section.

Si l’on se limite au domaine $0,5\text{ T} < B < 3\text{ T}$, où la symétrie par renversement du temps est brisée et où l’amplitude des fluctuations reste à peu près constante, on obtient alors un nombre suffisant de réalisations aléatoires de la conductance pour estimer la statistique des fluctuations. La figure 4.7.b présente l’histogramme de ces réalisations. Cette figure révèle la densité de probabilité gaussienne des fluctuations. La courbe rouge donne la valeur théorique d’une densité de probabilité gaussienne d’écart-type $\sigma = 0,2$ et de valeur moyenne $\mu = 0$, ayant pour formule

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu}{\sigma} \right)^2 \right\} . \quad (4.24)$$

En conclusion préliminaire, nous pouvons affirmer que les fluctuations de conductance d’un échantillon de graphène obtenues en faisant varier le niveau de Fermi possèdent plusieurs propriétés des fluctuations universelles de conductance. Premièrement, leur amplitude est de l’ordre de e^2/h , indépendamment de la valeur moyenne de la conductance. Ensuite, la statistique de ces fluctuations suit une loi normale. Enfin, leur amplitude est affaiblie par

l'application d'un faible champ magnétique brisant la symétrie par renversement du temps.

4.3.3 Fluctuations en fonction du champ

Lorsque l'on fait varier le champ magnétique, des fluctuations de conductance reproductibles apparaissent également. La figure 4.8.a présente des mesures de magnétoconductance pour différentes valeurs de la tension de grille. On observe deux caractéristiques communes à toutes les courbes : la présence d'un minimum centré en $B = 0$ T et le fait qu'elles soient symétriques en champ magnétique. Le minimum central est la signature de la localisation faible. Le fait que les courbes soient symétriques en champ magnétique découle de propriétés de symétries très générales du transport mésoscopique dans une géométrie à deux contacts [29].

On remarque également la présence d'une variation globale de la conductance en fonction du champ magnétique, attribuée à l'effet Hall. Cette dernière contribution sera supprimée de la même manière que dans la section précédente, à l'aide d'un polynôme de degré 2. La figure 4.8.b résume ces résultats.

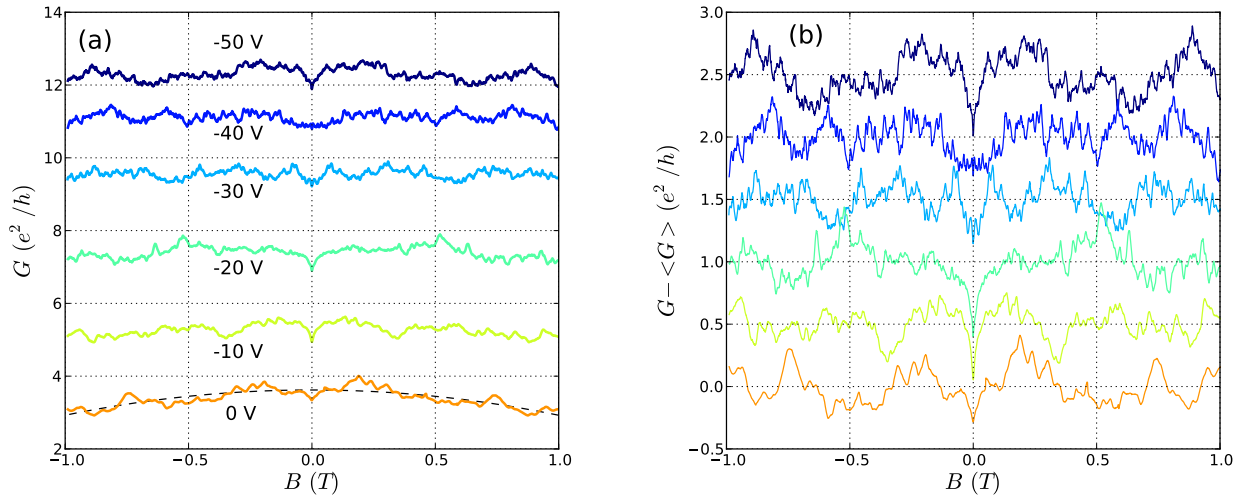


Figure 4.8 – (a) Données brutes des mesures de magnétoconductance pour différentes valeurs de la tension de grille, indiquées à côté de chaque courbe. On voit apparaître des fluctuations reproductibles en plus d'une variation globale de la conductance. Cette variation est approchée à l'aide d'un fit polynomial représenté en pointillés pour la courbe mesurée à tension de grille nulle. (b) Mêmes données, une fois la variation globale supprimée. Les courbes sont décalées verticalement d'une valeur de $0,5 e^2/h$.

On peut alors évaluer l'écart-type des fluctuations pour différentes valeurs de la tension de grille. Ce résultat est présenté par la figure 4.9.

L'amplitude des fluctuations ne montre pas de tendance précise en fonction de la tension de grille. Elle ne dépend donc pas de la valeur moyenne de la conductance qui varie quasiment d'un ordre de grandeur lorsque la tension de grille passe de 0 V à -50 V. Ceci illustre bien le caractère universel des fluctuations de conductance.

Toutefois, si l'on compare avec les résultats de la section précédente, (figure 4.7.a), on remarque que l'amplitude des fluctuations obtenues en faisant varier le champ magnétique

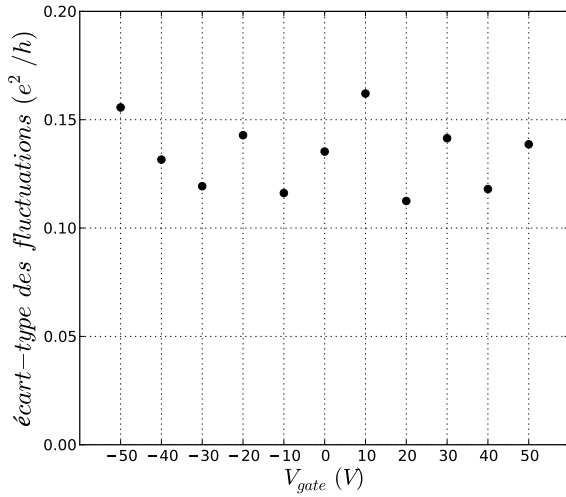


Figure 4.9 – Ecart-type des fluctuations de magnétoconductance, pour différentes tensions de grille. Ces valeurs ont été calculées pour des champs magnétiques supérieurs à 0.2 T afin de ne pas prendre en compte la localisation faible.

est légèrement inférieure à celle obtenue en faisant varier la tension de grille. Ces deux méthodes de caractérisation des fluctuations de conductance ne semblent donc pas strictement équivalentes. Ceci contredit donc le principe d'ergodicité, car cet écart signifie que nous n'explorons pas les possibilités de réalisation de la conductance de la même manière en faisant varier le champ magnétique et la grille. Toutefois cet effet est très faible, et il est difficile de conclure sur l'apparition de cette disparité. Cet effet a également été observé par Ojeda et al [81].

4.3.4 Corrélation des fluctuations

Sur la figure 4.8.b, on peut observer que l'écart typique entre les minima et maxima des fluctuations n'est pas le même pour toutes les courbes. Ceci correspond à une variation du champ magnétique de corrélation B_c . Nous rappelons que B_c est inversement proportionnel à l_c^2 , et que $l_c = \min(l_\phi, l_T)$ ². La longueur de corrélation l_c diminue donc lorsque l'on se rapproche du point de Dirac. Afin de quantifier cette évolution, nous avons effectué une analyse similaire à [81]. La figure 4.10 montre la densité spectrale de puissance des signaux présentés sur la figure 4.8.b. La densité spectrale de puissance est définie comme le carré du module de la transformée de Fourier.

Lorsque l'on s'éloigne du point de Dirac, le spectre des signaux de magnétoconductance s'étend sur une gamme de fréquence plus large. Afin d'évaluer la largeur de cette distribution en fréquence, la partie basse fréquence des spectres est interpolée par une exponentielle décroissante :

$$F(\nu) = A \exp\left(-\frac{\nu}{\nu_0}\right) \quad (4.25)$$

D'après le théorème de Wiener-Kitchine, la densité spectrale de puissance est la transformée de Fourier de l'autocorrélation d'un signal quelconque. La fonction d'autocorrélation est donc la transformée de Fourier inverse d'une exponentielle décroissante, qui est une

2. Dans la mesure où $l_{phi}, l_T \ll W, L$

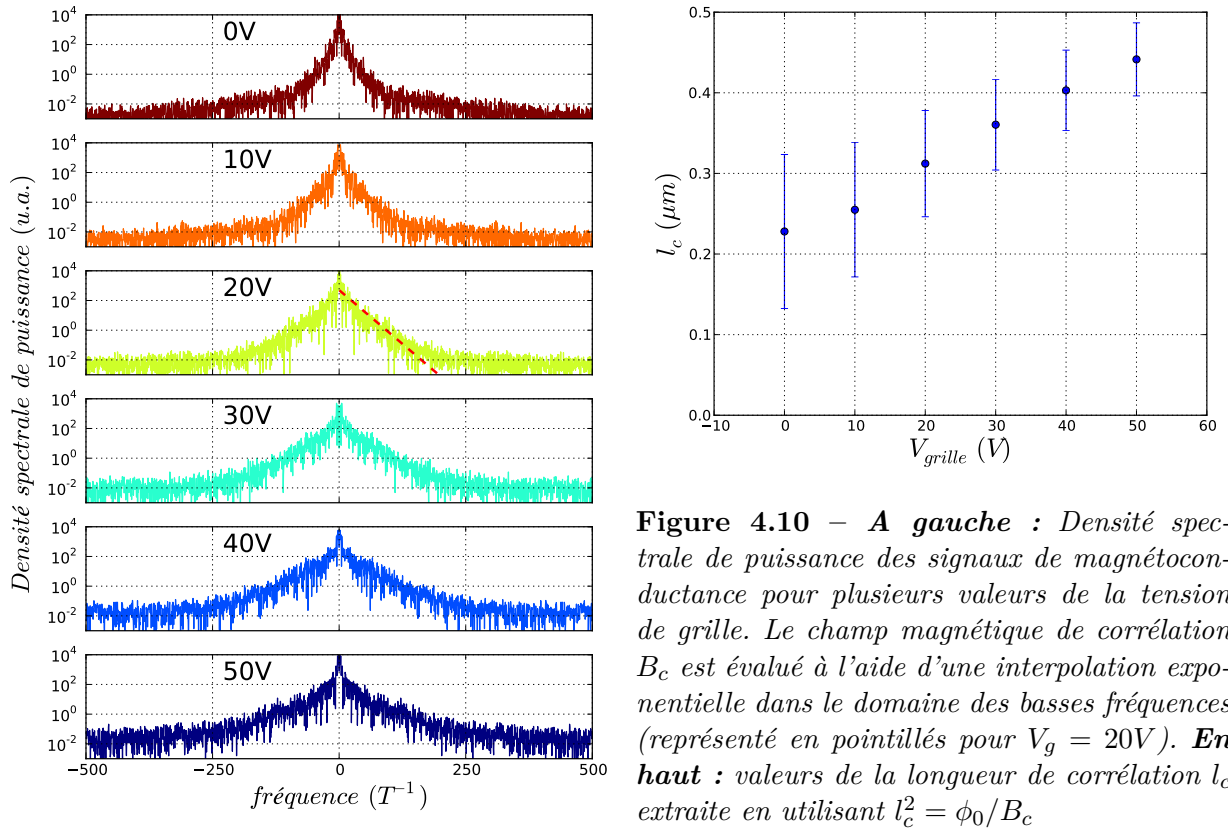


Figure 4.10 – *A gauche* : Densité spectrale de puissance des signaux de magnétoconductance pour plusieurs valeurs de la tension de grille. Le champ magnétique de corrélation B_c est évalué à l'aide d'une interpolation exponentielle dans le domaine des basses fréquences (représenté en pointillés pour $V_g = 20V$). *En haut* : valeurs de la longueur de corrélation l_c extraite en utilisant $l_c^2 = \phi_0/B_c$

lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Gamma = 1/(\pi\nu_0)$, de formule :

$$f(x) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + x^2} \quad (4.26)$$

On peut donc évaluer B_c en utilisant $B_c = \Gamma = 1/(\pi\nu_0)$ et ainsi remonter à la valeur de la longueur de corrélation de l_c en utilisant $\phi_0 = B_c l_c^2$. Ces résultats sont données par la figure 4.10. Les barres d'erreurs sont dues à l'incertitude sur ν_0 lors de l'interpolation du spectre par une exponentielle décroissante. Nous tenons à souligner que ceci n'est pas l'unique source d'incertitude sur la valeur de l_c , car un véritable calcul perturbatif introduit un préfacteur dépendant de la géométrie de l'échantillon [63].

Nous observons donc une diminution relative de la longueur de corrélation l_c de l'ordre de 50% lorsque l'on rapproche du point de Dirac. Il nous reste maintenant à discuter la nature physique de ce résultat. La question qui se pose est la suivante : la variation de l_c est-elle causée par une variation de l_ϕ ou de l_T ?

A première vue, comme la température ne change pas durant les mesures, il semble que la longueur thermique ne puisse pas changer. Toutefois, Ojeda et al.[81] ont mené une étude similaire et envisagé le fait que la constante de diffusion varie en fonction de la grille. Dans ce cas la longueur thermique peut varier en fonction de la grille, et cette analyse donne une interprétation cohérente de leurs données. D'après cette étude, il semble donc que la diffusion des porteurs soit moins efficace au point de Dirac. Dans notre cas, la figure 4.5 indique que le libre parcours moyen reste constant ($l = 9 \pm 1$ nm) dans la gamme de tension

de grille explorée $-50\text{V} < V_g < 0\text{V}$, donc qu'une variation de la constante de diffusion ne peut expliquer ce comportement.

En supposant que les variations de la constante de diffusion ne peuvent expliquer la réduction de l_c , nous attribuons donc ce comportement à une réduction de la cohérence de phase. Cette diminution de la longueur de cohérence au point de Dirac a été signalée par d'autres groupes, dont nous citons ici deux exemples. Kechedzhi et al. [59] rapportent une diminution de 30% de l_ϕ au point de Dirac, extraite d'une étude des corrélations des fluctuations en fonction de la température. Chen et al. [27] ont mené une étude couplée de la localisation faible et des fluctuations de conductance montrant que ces deux phénomènes sont altérés par une diminution de l_ϕ de l'ordre de 50%. Ces observations donnent donc la même variation relative que celle que nous avons évaluée. Le mécanisme microscopique proposé par Chen et al. est un renforcement des interactions coulombiennes à mesure que l'on diminue la densité électronique.

4.3.5 Fluctuations sous champ magnétique élevé

La figure 4.7 montre que la dépendance en champ magnétique de l'amplitude des fluctuations de conductance n'est pas monotone comme le prévoit la théorie conventionnelle des UCF. Nous allons ici montrer que dans le cas des forts champ magnétiques ($B > 2\text{T}$), l'échantillon bascule en fait dans le régime d'effet Hall quantique, ce qui influe sur les fluctuations universelles de conductance.

Il nous faut d'abord souligner que le régime d'effet Hall quantique n'est pas observable dans cet échantillon au sens habituel : nous n'avons pas observé de plateaux de Hall dans cet échantillon dans la gamme de champ magnétique à notre disposition (0-6T). Par contre les fluctuations de conductance en fonction de la grille sont toujours présentes pour des valeurs élevées du champ, comme présenté sur la figure 4.11.

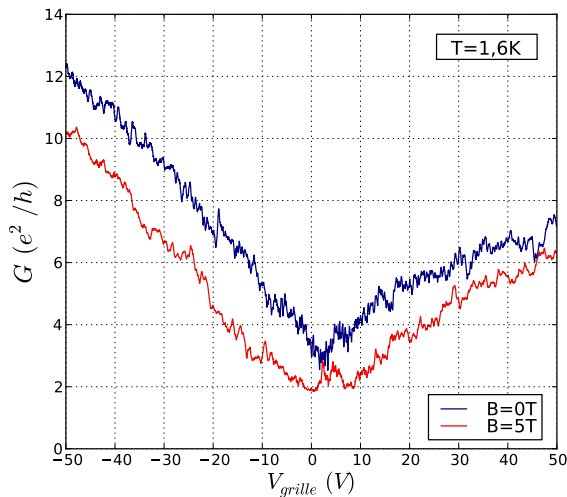


Figure 4.11 – Conductance en fonction de la tension de grille. Pour un champ magnétique de 5T, les plateaux de Hall n'apparaissent pas clairement, à part une légère saturation proche du point de Dirac, à une valeur de la conductance de $2e^2/h$, qui correspond bien au cas du graphène. Les fluctuations de conductance sont encore présentes.

La figure 4.12 montre une carte de la conductance obtenue en faisant varier la tension de grille et le champ magnétique. Sur cette figure sont indiquées en pointillés les trajectoires des niveaux de Landau, c'est-à-dire les points où un niveau de Landau est entièrement rempli et le suivant est vide. Ces points correspondent donc à des valeurs entières du facteur de

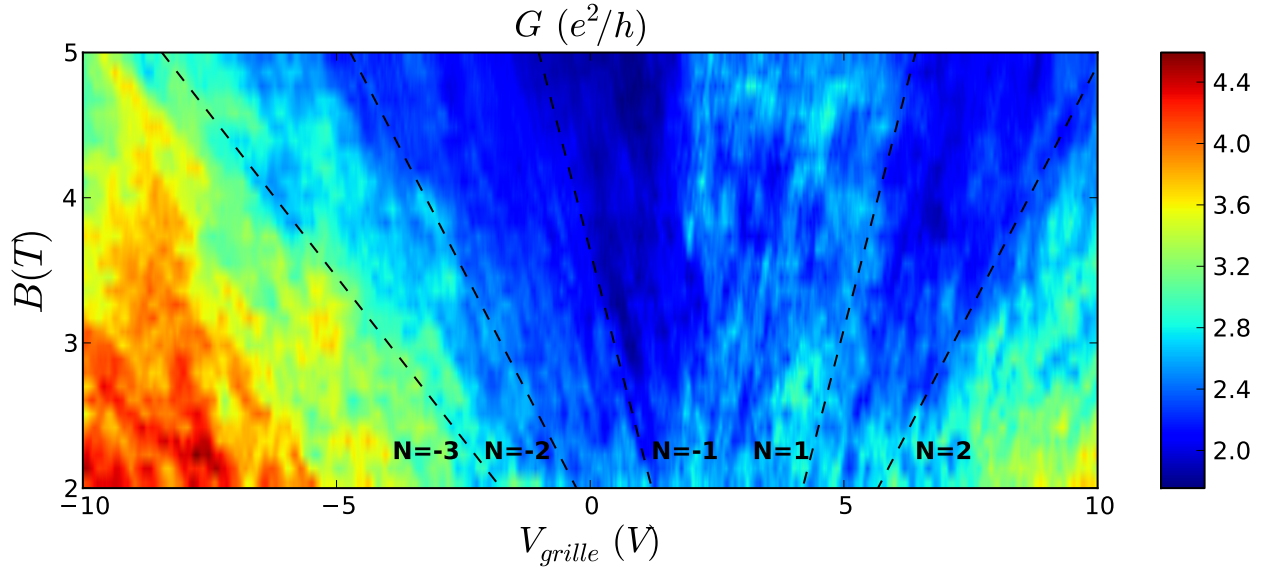


Figure 4.12 – Carte de conductance G en fonction de la tension de grille et du champ magnétique réalisée à $T=1,6K$. Les lignes en pointillés représentent les trajectoires des niveaux de Landau dans le plan (V_{grille}, B) . Ces trajectoires correspondent à un facteur de remplissage ν constant et entier (indiqué par la lettre N sur la figure).

remplissage $\nu = N_e/N$, où N_e est le nombre d'électrons dans l'échantillon et N le nombre d'états dans un niveau de Landau. Comme $N = 4\phi/\phi_0 = 4BS/\phi_0$, avec S la surface de l'échantillon, on obtient

$$\nu = \frac{\alpha\phi_0}{4} \frac{V_g}{B}, \quad (4.27)$$

et les trajectoires des niveaux de Landau sont des droites du plan (V_{grille}, B) .

Comme nous l'avons expliqué plus haut, les plateaux de Hall ne sont pas établis dans la gamme de champ magnétique explorée. On observe bien une saturation de la conductance à $2e^2/h$ sur la figure 4.12 mais celle-ci n'est pas clairement délimitée par les trajectoires des niveaux de Landau. De plus, la conductance devrait varier d'une valeur de $4e^2/h$ à la traversée de chacune de ces trajectoires, ce qui n'est pas le cas.

Si l'on s'intéresse maintenant aux détails du motif de conductance présenté sur la figure 4.12 on peut observer des séries de lignes parallèles aux trajectoires des niveaux de Landau. Ceci nous indique que l'évolution du motif des fluctuations de conductance est influencée par l'apparition de niveaux de Landau localisés au sein de l'échantillon. Ce résultat a également été observé par Branchaud et al. [20] avec une meilleure résolution. Ces niveaux de Landau restent localisés au sein de l'échantillon à cause du désordre, et ne contribuent donc pas à la formation de plateaux de Hall, mais participent au motif d'interférence au sein de l'échantillon. On retrouve donc leur présence dans le motif de fluctuations de conductance.

4.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'introduire la théorie des fluctuations universelles de conductance, et de l'appliquer à des mesures effectuées sur un échantillon de graphène. Les fluctuations de conductance ont été observées à l'aide de l'effet de champ et de l'application d'un

champ magnétique. Deux signatures de l'universalité des fluctuations de conductance ont été observées : Leur amplitude ne dépend pas de la conductivité moyenne de l'échantillon, et est réduite par l'application d'un champ magnétique brisant la symétrie par renversement du temps. Une analyse plus détaillée de la corrélation des fluctuations montre que la longueur de cohérence de phase des électrons diminue lorsque la densité électronique est réduite.

Troisième partie

Graphène et supraconductivité

Chapitre 5

Effet de proximité

Sommaire

5.1	La jonction métal normal-supraconducteur	66
5.1.1	Réflexion d'Andreev	66
5.1.2	Rétro-réflexion et réflexion spéculaire	68
5.1.3	Le modèle BTK	70
5.1.4	Effet du désordre dans le métal normal	71
5.1.5	Fluctuations universelles de conductance	73
5.2	Jonctions SNS	74
5.2.1	Effet Josephson	74
5.2.2	Jonctions SNS	75
5.3	Travaux expérimentaux sur les jonctions SGS	78

Introduction

Dans le cadre de la physique mésoscopique, le terme "effet de proximité" se rapporte à l'influence exercée par un métal supraconducteur sur un système électronique quelconque, lorsque ceux-ci sont mis en contact. La partie non supraconductrice du système peut par exemple être un métal normal, ou un nano-objet. Dans ce chapitre nous introduirons la physique de l'effet de proximité dans les métaux conventionnels. Nous décrirons au passage le mécanisme de réflexion d'Andreev spéculaire ayant lieu au sein d'une interface supraconducteur-graphène. Enfin, nous illustrerons finalement les concepts introduits dans cette partie en dressant une revue des travaux expérimentaux déjà existants sur les circuits hybrides supraconducteur-graphène.

5.1 La jonction métal normal-supraconducteur

Une jonction métal-supraconducteur est un circuit constitué d'un métal supraconducteur en contact avec un métal normal. Lorsque du courant circule dans un tel circuit, il s'écoule sans résistance dans la partie supraconductrice puis devient dissipatif dans la partie normale. Comment s'effectue la conversion du courant à l'interface entre les deux métaux ? Dans ce paragraphe nous présenterons le mécanisme microscopique appelé *Réflexion d'Andreev* permettant de décrire cette conversion et son impact sur les mesures de transport dans une jonction métal normal-supraconducteur.

5.1.1 Réflexion d'Andreev

Dans un métal, les électrons constituent un système de particules en interaction via la répulsion Coulombienne. Toutefois, Landau a montré que l'on peut décrire les excitations de basse énergie d'un métal par une assemblée de quasi-particules fermioniques indépendantes [9]. Ces excitations peuvent avoir une énergie située au-dessus du niveau de Fermi ($k > k_F$) ou en-dessous ($k < k_F$). On parle alors respectivement de quasiparticule *électron* ou de quasiparticule *trou*. Dans la suite nous omettrons le terme *quasiparticule* et nous parlerons simplement d'électrons et de trous. L'énergie de ces quasiparticules est notée ϵ et est mesurée par rapport au niveau de Fermi

Dans un supraconducteur décrit par la théorie BCS, les électrons proches du niveau de Fermi s'apparient en paires de Cooper en dessous d'une température critique T_c . Plus précisément un électron de vecteur d'onde \vec{k} et de spin s est apparié avec l'électron de vecteur d'onde $-\vec{k}$ et de spin opposé. Ces paires assurent la conduction d'un courant électrique sans dissipation.

La théorie BCS prévoit l'existence d'un gap Δ autour du niveau de Fermi dans la densité d'état d'un supraconducteur. Il n'existe pas de quasi-particules dans cet intervalle d'énergie. Un électron d'énergie $|\epsilon| < \Delta$ provenant d'un métal normal ne peut donc pas être ajouté seul au condensat de paires de Cooper. Andreev a montré que le passage d'un courant de paires est cependant possible par un processus de rétro-réflexion de l'électron incident en un trou [8], ce qui permet d'ajouter une paire de Cooper de charge $2e$ au supraconducteur¹. Les

1. de la même manière un trou d'énergie $|\epsilon| < \Delta$ peut être ajouté au condensat s'il est réfléchi sous forme d'un électron, ce qui a effet de retirer une paire de Cooper du supraconducteur.

équations de Bogoliubov-de Gennes fournissent un traitement formel de ce mécanisme, basé sur le raccordement des fonctions d'ondes du métal normal avec celle du supraconducteur [30]. La continuité des fonctions d'ondes impose que l'énergie du trou réfléchi soit symétrique à celle de l'électron incident par rapport au niveau de Fermi. Ainsi un électron d'énergie incidente $E_F + \epsilon$ et de vecteur d'onde $k_F + \delta k/2$ sera réfléchi en trou d'énergie $E_F - \epsilon$ et de vecteur d'onde $k_F - \delta k/2$ ². La différence entre les deux vecteurs d'onde est donnée par :

$$\delta k = \frac{2\epsilon}{\hbar v_F} \quad (5.1)$$

De plus, la réflexion d'Andreev induit un déphasage $\delta\phi$ lors de la conversion relié à la phase Φ du supraconducteur³ selon

$$\delta\phi = \Phi - \arccos\left(\frac{\epsilon}{\Delta}\right) \quad (5.2)$$

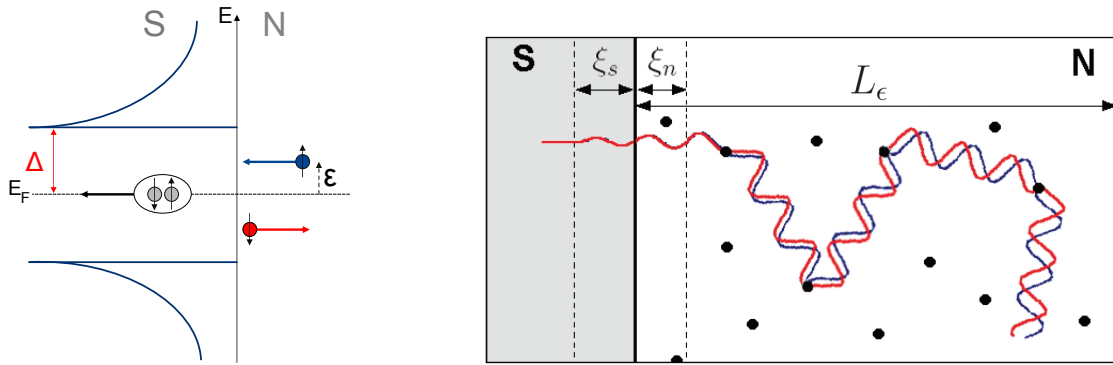


Figure 5.1 – **A gauche** : Réflexion d'Andreev dans une représentation énergie. Un électron incident d'énergie $\epsilon < \Delta$ est réfléchi à l'interface S/N en un trou d'énergie opposée par rapport au niveau de Fermi. **A droite** : Réflexion d'Andreev dans l'espace réel. Comme l'électron et le trou n'ont pas tout à fait la même énergie, ils n'ont plus le même vecteur d'onde \vec{k} . Les trajectoires de l'électron et du trou se déphasent au fur et à mesure de leur propagation dans le métal normal.

Pour $\epsilon = 0$, le vecteur d'onde du trou réfléchi est égal à celui de l'électron incident. Le trou issu de la réflexion d'Andreev va suivre exactement la même trajectoire dans le métal normal que celle empruntée par l'électron pour arriver au supraconducteur. Le déphasage $\delta\phi$ reste constant au cours du temps. L'électron et le trou forment alors une paire d'Andreev cohérente.

Si $\epsilon \neq 0$, les vecteurs d'onde des deux trajectoires ne sont plus égaux et celles-ci vont se déphaser lorsque l'on s'éloigne de l'interface. À une distance \mathcal{L} de l'interface, ce déphasage induit par la propagation est égal à $\delta\phi = \delta k \mathcal{L}$. Il est égal à 2π après un temps de propagation $\tau = \hbar/\epsilon$. La longueur correspondante est notée L_ϵ .

Dans le cas d'un métal balistique, la longueur de cohérence des paires d'Andreev vaut $L_\epsilon = v_F \tau = \hbar v_F / \epsilon$.

2. La conservation du spin durant le processus de réflexion d'Andreev impose de plus que le spin du trou réfléchi soit opposé à celui de l'électron incident.

3. Dans le cas d'une conversion d'un trou vers un électron, la contribution du supraconducteur au déphasage change de signe et cette formule devient $\delta\phi = -\Phi - \arccos(\frac{\epsilon}{\Delta})$

Dans le cas d'un métal désordonné de constante de diffusion D , la longueur de propagation diffusive correspondant au temps τ est donnée par

$$L_\epsilon = \sqrt{D\tau} = \sqrt{\frac{\hbar D}{\epsilon}} . \quad (5.3)$$

La cohérence des paires d'Andreev est donc affaiblie par l'application d'une différence de potentiel entre le métal normal et le supraconducteur. A tension nulle, la longueur de cohérence des paires diverge, y compris dans le cas diffusif. La cohérence des paires d'Andreev est en fait toujours limitée par les chocs inélastiques et ne peut dépasser la longueur de cohérence l_ϕ du métal normal.

Enfin, il faut remarquer que le formalisme des équation de Bogoliubov-de Gennes fait l'hypothèse d'un paramètre d'ordre supraconducteur Δ s'annulant brusquement à l'interface S/N. En réalité les fonctions d'ondes des quasiparticules pénètrent dans le supraconducteur sous forme d'ondes évanescents sur une distance $\xi_S = \sqrt{\frac{\hbar D_s}{\Delta}}$, où D_s est la constante de diffusion du supraconducteur. Cet effet porte le nom d'*effet de proximité inverse*. Il peut être négligé si la résistance du métal normal est grande devant la résistance du supraconducteur (dans son état normal) [66].

5.1.2 Rétro-réflexion et réflexion spéculaire

La réflexion d'Andreev est un mécanisme très différent de la réflexion d'un électron sur une barrière de potentiel. Quand un électron est réfléchi sur une barrière de potentiel parallèle à l'axe \vec{y} (figure 5.2), la composante k_x est changée en $-k_x$ lors de la réflexion. le problème est invariant par translation selon \vec{y} , et la composante k_y est une constante du mouvement. Pour un gaz d'électrons libres, la vitesse de groupe décrivant le déplacement du paquet d'ondes électronique est donnée par

$$v_F(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon(\vec{k})}{d\vec{k}} = \hbar \vec{k} / m. \quad (5.4)$$

La vitesse de groupe est donc colinéaire à \vec{k} et l'électron "rebondit" sur la barrière de potentiel. Ce type de réflexion est appelé *réflexion spéculaire*.

Dans le cas de la réflexion d'Andreev, un électron incident sur une interface N/S est transformé en un trou *de même vecteur d'onde* \vec{k} . Comme l'énergie du trou ϵ est opposée à celle de l'électron, sa vitesse de groupe est également l'opposé de celle de l'électron incident. Le trou repart dans la direction d'arrivée de l'électron incident. La réflexion d'Andreev est alors qualifiée de *rétro-réflexion*.

Cas du graphène

Un type de réflexion d'Andreev particulière peut se produire à l'interface entre un supraconducteur et un feuillet de graphène [13]. Ce processus est décrit par la figure 5.3. Dans le cas où le niveau de Fermi du graphène est au point de Dirac, la réflexion d'Andreev est spéculaire. Plus précisément la condition nécessaire à l'existence de ce processus est $E_F < \Delta$. Lorsque le graphène est dopé et que l'énergie de Fermi est supérieure au gap $E_F > \Delta$, on retrouve une rétro-réflexion comme dans le cas d'un métal normal.

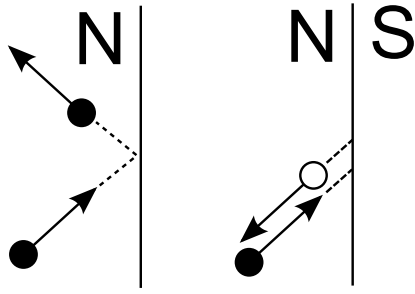


Figure 5.2 – **A gauche** : Réflexion spéculaire d'un électron sur une barrière de potentiel. **A droite** : Réflexion d'Andreev. Les flèches représentent les vitesses de groupe, des particules.

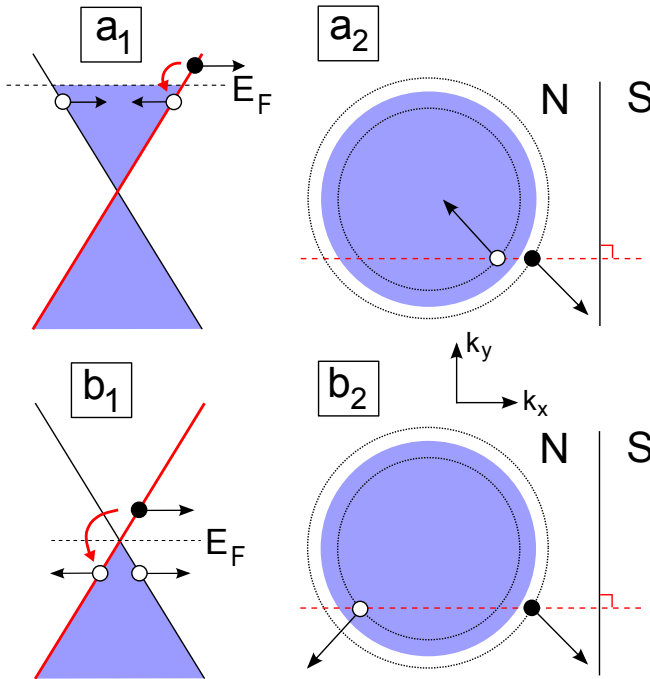


Figure 5.3 – **(a)** : Cas où le niveau de Fermi est loin du point de Dirac ($E_F > \Delta$). La figure (a1) montre le processus de réflexion d'Andreev dans une représentation en énergie. Un électron d'énergie légèrement supérieure à E_F est réfléchi en un trou sous le niveau de Fermi. Les flèches représentent les vitesses de groupe. Figure (a2) : représentation du même processus dans l'espace (k_x, k_y) . Le problème ayant une symétrie de translation selon \vec{y} , k_y est conservé (pointillés rouges). k_x est modifié de la valeur $\delta k = 2\epsilon/v_F$. Les vitesses de groupe sont opposées, la réflexion d'Andreev est une rétro-réflexion. **(b)** : Le niveau de Fermi est proche du point de Dirac ($E_F < \Delta$). Lors de la réflexion d'Andreev l'électron incident reste sur la même branche du cône de Dirac (en rouge) pour conserver son pseudospin (b1). Les vitesses de groupes ne sont plus opposées, seule la composante v_x est changée en $-v_x$, la réflexion d'Andreev est spéculaire.

La réflexion d'Andreev spéculaire a des conséquences importantes sur les propriétés de transport au travers d'une interface graphène-supraconducteur [12]. Toutefois ce modèle suppose un cristal de graphène parfait et homogène. Comme nous l'avons décrit au chapitre 2, il est impossible d'amener un échantillon de graphène exfolié sur un substrat de silicium au point de Dirac de manière homogène. Les variations de potentiel en surface de l'échantillon sont de l'ordre de 100 meV ce qui correspond à une température supérieure à la température ambiante. Ce constat nous montre que dans le cas du graphène sur SiO_2 , on ne pourra jamais réaliser la condition $E_F < \Delta$, nécessaire à la réalisation de la réflexion d'Andreev spéculaire. A l'heure actuelle il n'existe pas d'observation expérimentale de ce phénomène. Cet obstacle sera peut-être résolu par l'utilisation de graphène suspendu ou de substrats de nitrure de bore, dans lesquels les inhomogénéités dues au substrat sont fortement supprimées.

5.1.3 Le modèle BTK

Blonder, Tinkham et Klapwijk (BTK) introduisirent en 1982 un modèle permettant de calculer la conductance d'une jonction métal normal-supraconducteur [16]. Ce modèle est unidimensionnel et considère un système monocanal et balistique, et ajoute un ingrédient supplémentaire : une barrière tunnel de transparence T quelconque est présente à l'interface entre le métal normal et le supraconducteur. La conductance s'écrit :

$$G_{NS}(V) = G_{NN}(1 + Z^2) \int_{-\infty}^{+\infty} (1 + A(\epsilon, Z) - B(\epsilon, Z)) \left[-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}(\epsilon - eV) \right] d\epsilon \quad (5.5)$$

Avec A et B les probabilités de réflexion d'Andreev et de réflexion spéculaire sur la barrière, et G_{NN} la conductance dans l'état normal. La hauteur de la barrière est caractérisée par un paramètre Z qui est relié à la transparence de barrière par $T = 1/(1 + Z^2)$. La figure 5.4 présente l'évolution de la conductance en fonction du paramètre Z .

Lorsque la barrière tunnel est absente ($Z = 0$) le seul mécanisme de traversée de l'interface est la réflexion d'Andreev. Lorsque la tension aux bornes du système est inférieure au gap supraconducteur la conductance est doublée par rapport à la conductance dans l'état normal. Ceci correspond à un doublement effectif de la charge dans le métal normal : le courant d'électrons au-dessus du niveau de Fermi est doublé par un courant de trous au-dessous du niveau de Fermi.

Lorsque la transmission est très faible ($Z \gg 1$), la probabilité de réflexion d'Andreev est nulle et le courant ne peut plus passer en-dessous du gap supraconducteur. Seuls les processus à une particule survivent. La conductance est alors proportionnelle à la densité d'états du supraconducteur. On réalise ainsi une spectroscopie de la densité d'états du supraconducteur, comme dans un microscope à effet tunnel.

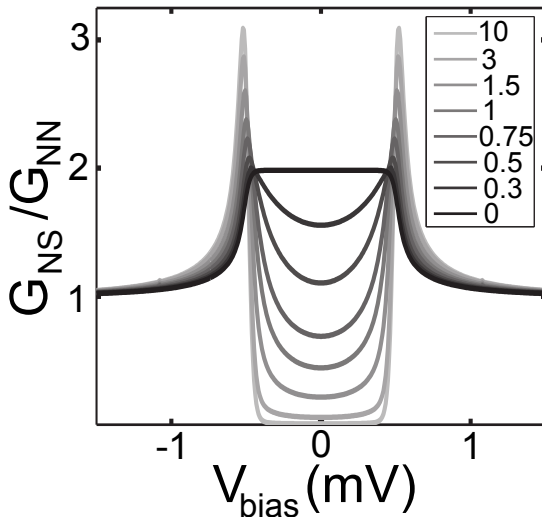


Figure 5.4 – Evolution de la conductance différentielle en fonction du paramètre Z , pour des valeurs de Z comprises entre 0 (noir) et 10 (gris clair). Les paramètres du modèle BTK sont $\Delta = 500 \mu\text{eV}$ et $T = 200 \text{ mK}$. Pour $Z = 0$ la conductance est doublée sous le gap, et pour $Z \gg 1$ la courbe est proportionnelle à la densité d'états dans le supraconducteur. D'après [38].

Généralisation du modèle BTK à plusieurs canaux

Dans le cas d'un système plus réaliste à plusieurs canaux, Beenakker [11] a généralisé la formule BTK en couplant le formalisme de Landauer-Buttiker aux équations de Bogoliubov-de Gennes. Ce travail démontre que la conductance de la jonction NS peut s'écrire selon

une formule très similaire à la formule de Landauer-Buttiker⁴,

$$G_{NS} = \frac{4e^2}{h} \sum_{n=1}^M \frac{T_n^2}{(2 - T_n)^2} , \quad (5.6)$$

où les T_n sont les coefficients de transmission des canaux de la partie normale de la jonction NS, et incluent l'effet d'une transparence non nulle à l'interface. La connaissance de la matrice de diffusion de la partie normale permet donc de prédire sa conductance lorsqu'on lui ajoute une interface supraconductrice. Le modèle fait l'hypothèse que le paramètre d'ordre supraconducteur s'annule brusquement à l'interface N/S, et néglige donc l'effet de proximité inverse. Cette unification du formalisme de Landauer-Buttiker et des équations de Bogoliubov-de Gennes permet d'utiliser les résultats de la théorie des matrices aléatoires dans le cadre des jonction NS. Cette approche est de plus non-perturbative et peut donc s'appliquer dans un régime $k_F l < 1$.

La formule 5.6 est donc valide pour une grande variété de systèmes. Elle n'est par contre valable qu'à champ magnétique et tension de polarisation nuls. Si cette dernière condition n'est pas remplie, une formule plus générale peut être utilisée dans le même formalisme [11].

Considérons un métal balistique en contact avec un supraconducteur. L'interface est ici supposée être parfaitement transparente. Les coefficients de transmission des canaux sont alors tous égaux à 1, et on obtient

$$G_{NS} = \frac{4e^2}{h} M = 2G_{NN} , \quad (5.7)$$

où G_{NN} est la conductance de l'échantillon dans l'état normal. On retrouve donc le doublement de la conductance obtenu par le modèle BTK. Plus généralement, un système multicanal balistique peut être considéré comme la mise en parallèle de plusieurs systèmes balistiques à un canal indépendants.

5.1.4 Effet du désordre dans le métal normal

L'ajout de désordre dans le métal normal modifie profondément les effets mis en évidence par le modèle BTK.

Reflectionless tunneling

En 1991 Katalsky et al. mesurèrent la conductance différentielle d'un contact Nb/InGaAs [56]. L'échantillon est dans le régime tunnel et présente une réduction de la conductance en-dessous du gap supraconducteur. Une anomalie est présente à tension de polarisation nulle : la conductance présente un maximum qui n'est pas prévu par le modèle BTK. Ce pic de conductance est dû à l'augmentation de la probabilité de réflexion d'Andreev induite par le désordre. Cette situation contre-intuitive peut être expliquée de la manière suivante. La trajectoire d'un électron à proximité de l'interface est une série de rebonds entre la barrière tunnel et les impuretés présentes dans le métal normal. Si il subit une réflexion d'Andreev, un trou va être rétrodiffusé et emprunter le même chemin. Ces deux trajectoires vont interférer de manière constructive, ce qui a pour effet d'augmenter l'efficacité de la

4. On rappelle la formule de Landauer-Buttiker : $G = \frac{2e^2}{h} \sum T_n$

réflexion d'Andreev. Van Wees et al. ont proposé les premiers une explication de l'expérience de Katalsky en terme d'interférences [102]. Schechter et al. [87] ont montré que la probabilité de passage par réflexion d'Andreev est proportionnelle à T^{-1} , et non T^{-2} , qui correspond à la probabilité d'une transition tunnel à deux particules dans le cas incohérent. Cet effet a également été mesuré durant la thèse de David Quirion [85] dans des jonction supraconducteur-isolant-métal normal (SIN), où nous renvoyons le lecteur pour une description plus précise de ce phénomène.

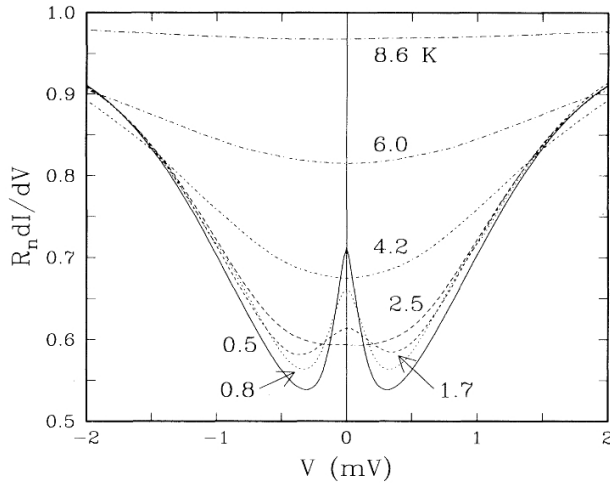


Figure 5.5 – Courbes de conductance différentielle d'une jonction Nb/InAs mesurée par Katalsky et al., pour différentes températures. La conductance diminue pour des tensions inférieures au gap supraconducteur du niobium $\Delta \approx 2.5$ mV ce qui montre que la jonction est dans le régime tunnel. A très basse température un maximum non prévu par le modèle BTK apparaît à tension de polarisation nulle. D'après [56].

Cet exemple met en évidence le rôle crucial que jouent les interférences dans l'observation des propriétés de transport d'une jonction NS. L'expérience de Katalsky a ainsi motivé de nombreux efforts théoriques pour mieux comprendre ces phénomènes.

Réentrance

On considère un métal désordonné en contact avec un supraconducteur, avec une interface N/S parfaite. Dans le cas d'un métal normal diffusif, les canaux ne sont plus indépendants et les valeurs des coefficients T_n sont réparties suivant la distribution de Dorokhov [33] (voir chapitre 4).

Lorsque l'on injecte cette distribution dans l'équation 5.6 on trouve que la résistance de la jonction SN est égale à la résistance de la partie normale. Ce résultat surprenant diffère fortement du cas balistique. Ce phénomène, appelé « réentrance » a été observé dans les années 90 dans des jonctions NS métalliques [23][28] et dans des circuits utilisant des gaz d'électrons bidimensionnels [32][97]. La figure 5.6 montre la dépendance de la conductance en fonction de la tension de polarisation à l'interface entre un fil de cuivre et un contact supraconducteur en aluminium. On observe un comportement non monotone de la conductance, qui diminue lorsque l'on s'approche de la tension nulle.

La tension caractéristique à partir de laquelle la conductance diminue correspond à l'énergie de Thouless $E_{Th} = \hbar D/L^2$ de la partie normale de l'échantillon. Ce résultat peut être compris de manière intuitive : La longueur de cohérence des paires d'Andreev étant donnée par $L_\epsilon = \sqrt{\hbar D/\epsilon}$ on a $L_\epsilon < L$ pour $eV > E_{Th}$. Les paires d'Andreev ne sont plus cohérentes pendant la traversée de l'échantillon et l'effet de réentrance est affaibli. Ce résultat est important pour la compréhension des phénomènes entrant en jeu dans la physique des jonctions supraconducteur-métal normal-supraconducteur.

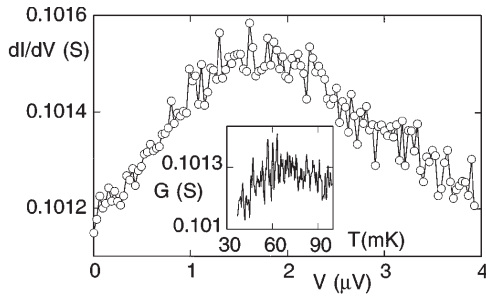


Figure 5.6 – Motif de réentrance mesuré par Charlat et al.[23]. La conductance de la jonction NS diminue en-dessous d’une tension de polarisation correspondant à l’énergie de Thouless de la jonction, à cause d’interférences destructives dues au désordre dans la partie normale.

Contrairement au phénomène de Reflectionless Tunneling, ce sont des interférences destructives qui suppriment la présence de paires d’Andreev dans la partie normale de la jonction.

5.1.5 Fluctuations universelles de conductance

L’exemple des phénomènes de réentrance et de réflexionless tunneling nous montre que la présence d’un contact supraconducteur modifie la nature des interférences dans un métal diffusif. Nous pouvons donc nous attendre à une modification des fluctuations universelles de conductance dans ce système. La première étude de ce problème par des simulations numériques [92] prévoit une augmentation d’un facteur environ égal à 2 de l’amplitude des fluctuations par rapport au cas normal, en dimension 1. Ce résultat approché a été confirmé par la théorie des matrices aléatoires [11] et aboutit au résultat

$$\delta G_{NS} = \sqrt{8 \left(1 - \frac{45}{\pi^4}\right)} \delta G_N \approx 2,07 \delta G_N , \quad (5.8)$$

qui n’est rigoureusement valable qu’à tension et champ magnétique nuls. Toutefois ce résultat est relativement robuste à l’application d’un champ magnétique, en comparaison du cas normal. Dans le cas normal l’application d’un champ magnétique réduit l’écart-type des fluctuation d’un facteur $1/\sqrt{2}$, alors que dans le cas d’une jonction NS l’amplitude décroît d’un facteur $1/\sqrt{2(1 - \frac{45}{\pi^4})} \approx 0.96$ [21]. On obtient

$$\delta G_{NS}(B \neq 0) = 2 \delta G_N(B = 0) = 2\sqrt{2}\delta G_N(B \neq 0). \quad (5.9)$$

Ce résultat nous montre que le fait de briser la symétrie par renversement du temps dans une jonction NS n’affaiblit pas les UCF de manière aussi efficace que dans un métal normal. On peut interpréter ce résultat de manière quantitative de la façon suivante : A tension nulle, chaque électron de la partie normale se voit associer un trou qui est son symétrique par renversement du temps grâce au mécanisme de réflexion d’Andreev. Ceci tend à "préserv" la symétrie par renversement du temps, même en présence d’un champ magnétique. Cette affirmation n’est pas rigoureusement exacte⁵ mais résume bien le résultat calculatoire précédent.

Cette symétrie par renversement du temps entre électrons et trous n’est valable que pour les quasiparticules au niveau de Fermi. L’application d’une tension va briser cette symétrie

5. Pour une discussion plus détaillé des symétries entrant en jeu dans ce problème nous renvoyons le lecteur vers [11]

et lever la dégénérescence en énergie entre les deux types de quasiparticules. L'amplitude des UCF est alors affaiblie de la même manière que par l'application d'un champ magnétique : $\delta G_{NS}(V \neq 0) \approx 0.96 \delta G_{NS}(V = 0)$.

Enfin dans le cas d'une jonction polarisée en tension, l'application d'un champ magnétique réduit l'amplitude des UCF de la même manière que dans le cas normal, c'est à dire d'un facteur $1/\sqrt{2}$. Ces différents résultats peuvent être résumés par le tableau 5.1.

$\delta G_{NS} \{ \delta G_N \}$	$B = 0$	$B \neq 0$
$V = 0$	$\sqrt{\frac{64}{15}} \left(1 - \frac{45}{\pi^4}\right) \left\{ \sqrt{\frac{8}{15}} \right\}$	$\sqrt{\frac{32}{15}} \left\{ \sqrt{\frac{4}{15}} \right\}$
$V \neq 0$	$\sqrt{\frac{32}{15}} \left\{ \sqrt{\frac{8}{15}} \right\}$	$\sqrt{\frac{16}{15}} \left\{ \sqrt{\frac{4}{15}} \right\}$
$\delta G_{NS}/\delta G_N$	$B = 0$	$B \neq 0$
$V = 0$	$\sqrt{8} \left(1 - \frac{45}{\pi^4}\right) \approx 2.07$	$2\sqrt{2}$
$V \neq 0$	2	2

Table 5.1 – En haut : Valeur absolue de l'écart-type des fluctuations de conductances dans une jonction NS unidimensionnelle, en unité de e^2/h . Nous avons supposée une dégénérescence de spin $g_s = 2$ et une seule vallée : $g_v = 1$ (voir équation 4.10). L'application d'un champ magnétique ou d'une tension modifie la valeur d'un facteur $1/\sqrt{2(1 - \frac{45}{\pi^4})} \approx 0.96$. La valeur correspondante dans l'état normal est indiquée entre accolades. **En bas :** Rapport de l'amplitude des UCF dans l'état normal et dans l'état supraconducteur. D'après [11]

Récemment, des simulations numériques ont été effectuées [108] afin d'étendre ces résultats au cas bidimensionnel. L'auteur s'est de plus intéressé à ce problème dans le cas de jonction supraconducteur-graphène. La valeur du rapport $\delta G_{NS}/\delta G_N$ dans le cas bidimensionnel est $1,91 \pm 0.07$ pour un métal normal et $1,96 \pm 0.07$ dans le cas de fermions de Dirac. L'application d'une tension aux bornes de la jonction réduit ce rapport à 1.82 ± 0.08 dans le cas du métal et du graphène. Ces résultats diffèrent peu du cas unidimensionnel, et retrouvent l'insensibilité des fluctuations de conductance à l'application d'une tension de polarisation. Les simulations numériques retrouvent les valeurs présentées ci-dessus pour le cas unidimensionnel.

5.2 Jonctions SNS

Nous allons maintenant introduire la physique des jonctions métal normal-supraconducteur-métal normal (SNS), qui nous permettra de décrire les effets observés dans le graphène soumis à l'influence de contacts supraconducteurs.

5.2.1 Effet Josephson

En 1962 Josephson étudie le problème théorique de la jonction supraconducteur-isolant-supraconducteur (SIS), dans le cas où l'isolant est suffisamment fin pour que le courant puisse circuler par effet tunnel [55][54]. Il prédit qu'un courant supraconducteur (supercourant)

peut circuler au travers de la barrière tunnel. Ce courant est régi par deux équations. La première décrit la relation courant-phase

$$I_s = I_c \sin(\Delta\Phi), \quad (5.10)$$

où $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ correspond à la différence entre les phases des fonctions d'onde de chaque supraconducteur, et I_c est le courant critique de la jonction, c'est-à-dire le supercourant maximal.

Lorsque l'on applique une tension à la jonction, la différence de phase devient dépendante du temps. Cette situation est décrite par la seconde équation dérivée par Josephson.

$$\frac{d(\Delta\Phi)}{dt} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (5.11)$$

Lorsque $V \neq 0$, il circule un supercourant alternatif de fréquence $f_J = 2eV/\hbar$ dans la jonction. C'est l'effet Josephson alternatif. Une jonction Josephson peut être vue comme un convertisseur tension-fréquence idéal. Cette effet est utilisé en métrologie pour mesurer le rapport e/h appelé constante de Josephson et qui vaut $0.24 \cdot 10^{15}$ Hz/V.

5.2.2 Jonctions SNS

Un courant supraconducteur peut également circuler dans une jonction supraconducteur-métal normal-supraconducteur (SNS). Dans ce cas il est porté par des états stationnaires formés par les paires d'Andreev confinées entre les deux supraconducteurs.

Réflexions d'Andreev multiples

La figure 5.7 représente une jonction SNS polarisée en tension. Un électron issu de l'électrode de gauche (S1) est rétro-réfléchi en un trou lorsqu'il arrive à l'interface sur le supraconducteur de droite (S2). Ce trou va ensuite être rétro-réfléchi en électron une seconde fois lorsqu'il arrive sur l'électrode de gauche. A chaque réflexion la quasi-particule gagne une énergie eV . Il se produit ainsi une série de réflexions d'Andreev successives, jusqu'à ce que l'énergie de la particule soit supérieure ou égale à $\mu_{S2} + \Delta$. La quasi-particule peut alors entrer dans l'électrode de droite et participer à la conduction du courant. Ce mécanisme de conduction est appelé *Réflexion d'Andreev multiple*.

Lorsque $eV > 2\Delta$ les quasiparticules peuvent passer directement d'un réservoir à l'autre sans subir de réflexion d'Andreev. On retrouve alors la résistance normale de l'échantillon, comme dans le cas SN⁶. Lorsque l'on diminue la tension aux bornes de la jonction, il apparaît des minima de résistance différentielle pour $eV = \pm 2\Delta/n$, associés à l'ouverture de nouveaux de canaux de conduction grâce aux réflexions d'Andreev multiples.

Etats liés d'Andreev

A tension de polarisation nulle, les réflexions d'Andreev sont parfaites. Un électron d'énergie $|\epsilon| < \Delta$ est réfléchi à l'interface N/S2 en un trou qui va parcourir la même trajectoire que l'électron incident dans le sens inverse. Ce trou va alors être réfléchi à l'interface N/S1 en un électron qui va repasser par le même chemin que le premier électron. Si cet électron interfère de manière constructive avec le premier ils vont former un état stationnaire

6. Dans le cas SN, l'état normal est retrouvé pour $eV > \Delta$, et dans le cas SNS pour $eV > 2\Delta$

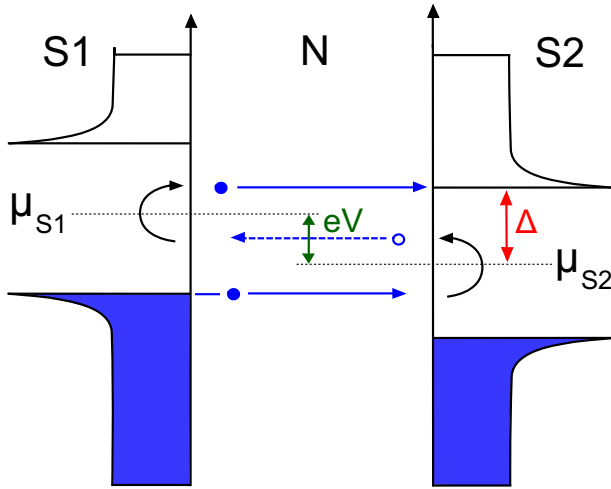


Figure 5.7 – Réflexion d'Andreev multiple dans une jonction SNS. L'électron subit plusieurs réflexions d'Andreev avant de pouvoir basculer dans l'électrode de droite. Lorsque la tension de polarisation vaut $eV = 2\Delta/n$, où n est un entier, les quasiparticules arrivent au niveau de la singularité dans la densité d'états de S2, ce qui produit des pics de conductance. Sur la figure $n = 3$.

confiné entre les deux supraconducteurs. Cet état est appelé *état lié d'Andreev*. La condition de quantification

$$\delta\phi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_p \quad (5.12)$$

donne le spectre des états liés d'Andreev. ϕ_1 (ϕ_2) est le déphasage acquis lors de la réflexion à l'interface N/S1 (N/S2) (voir équation 5.2) et ϕ_p le déphasage de propagation accumulé par les quasiparticules durant un aller-retour. Comme $\phi_{1,2} = f(\phi_{1,2}, \epsilon)$, le spectre des états liés est sensible à la différence de phase $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ entre les deux réservoirs supraconducteurs.

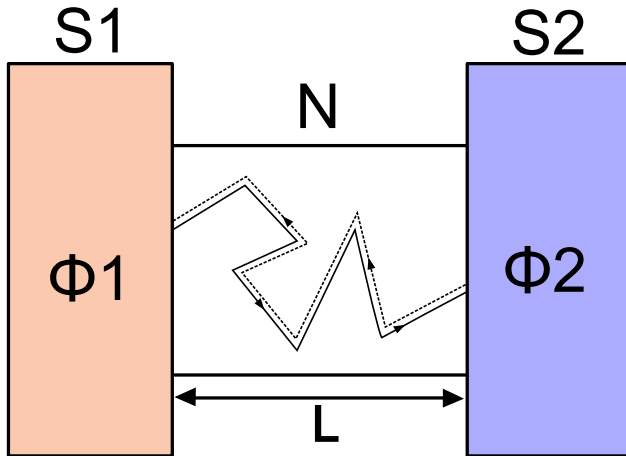


Figure 5.8 – Représentation schématique d'un état d'Andreev lié dans l'espace réel. Les deux quasiparticules associées par la réflexion d'Andreev traversent la partie normale en suivant le même chemin.

La formation d'états d'Andreev liés requiert que la longueur L de la partie normale soit inférieure à la longueur de cohérence des paires d'Andreev. Cette condition s'écrit

$$L < L_\epsilon = \min \left\{ \sqrt{\frac{\hbar D}{\epsilon}}, L_\phi \right\} \quad (5.13)$$

où $\epsilon = \max \{eV, k_B T\}$. A température nulle, et en supposant que l'échantillon est cohérent ($L_\phi > L$), cette inégalité est équivalente à $eV < E_{Th}$. On peut alors distinguer deux types de jonctions :

- Les jonctions courtes pour lesquelles $E_{Th} > \Delta$. Dans ce cas, en dessous du gap la condition $L < L_\epsilon$ est toujours vérifiée et les paires d'Andreev restent toujours cohérentes pendant la traversée de la partie normale. La condition $E_{Th} > \Delta$ est équivalente à $L < \xi_N = \sqrt{\hbar D / \Delta}$, ξ_N étant la longueur de cohérence supraconductrice dans la partie normale.
- Les jonctions longues, où $E_{Th} < \Delta$. Dans ce cas il existe une régime de polarisation $E_{Th} < eV < \Delta$ où la réflexion d'Andreev a lieu mais où les paires d'Andreev ne sont plus cohérentes. Dans ce régime les états liés d'Andreev ne peuvent s'établir mais le phénomène de réflexion d'Andreev multiple peut toujours avoir lieu. On parle alors de *Réflexions d'Andreev multiples incohérentes*.

Courant critique d'une jonction SNS

Dans une jonction SNS la relation courant-phase (equation 5.10) n'est en général pas sinusoïdale à basse température. Le courant critique I_c dépend de plus fortement de la longueur de la partie normale. Dans la limite des jonctions courtes $\Delta \ll E_{Th}$ il est donnée à température nulle par

$$eI_c R_N = 2.07\Delta. \quad (5.14)$$

L'énergie caractéristique qui fixe le courant critique est le gap supraconducteur Δ . Dans le cas de jonctions SNS longues $E_{Th} \ll \Delta$, c'est l'énergie de Thouless qui devient l'énergie caractéristique [107] et on aboutit à la relation

$$eI_c R_N = 10.82E_{Th}. \quad (5.15)$$

Ce résultat est valide à température nulle et pour des rapports $\Delta/E_{Th} > 20$. Dans le cas de jonctions intermédiaires entre les jonctions longues et courtes la formule précédente doit être remplacée par $eI_c R_N = bE_{Th}$ ou b est un préfacteur qui ne dépend que de la valeur du rapport Δ/E_{Th} . Cette limite a été étudiée expérimentalement en détail par Dubos et al. [36][37]. La théorie du calcul de I_c repose sur la résolution numérique des équations d'Usadel.

Pour des températures non nulles, une relation approchée décrit l'évolution du courant critique,

$$eI_c R_N = bE_{Th} \left(1 - 1.3 \exp \left[-\frac{bE_{Th}}{3.2k_B T} \right] \right). \quad (5.16)$$

Cette relation est valable à 1% près pour des rapports $\Delta/E_{Th} > 20$ et $k_B T/E_{Th} < 2, 5$. Dans la limite des hautes températures $k_B T/E_{Th} \gg 1$ la dépendance en température du courant critique est exponentielle. Wilhem et al. ont dérivé une expression analytique utilisant les fréquences de Matsubara qui peut être approchée dans le cas de jonctions diffusives très longues par [107]⁷

$$eR_N I_c = \frac{32}{3 + \sqrt{2}} E_{Th} \left[\frac{L}{L_T} \right]^3 e^{-L/L_T} \propto T^{3/2} e^{-L/L_T}. \quad (5.17)$$

Les résultats présentés dans ce dernier paragraphe supposent une interface parfaite entre le métal normal et le supraconducteur. Cette description reste globalement valable dans le cas d'une interface de transparence non nulle, mais la valeur du courant critique peut être atténuée.

7. cette approximation est détaillée dans [36]

5.3 Travaux expérimentaux sur les jonctions SGS

Plusieurs groupes se sont penchés sur la réalisation de jonctions supraconducteur-graphène-supraconducteur (SGS). Nous donnons ici un bref résumé des avancées effectuées dans ce domaine. Ceci nous permettra d'illustrer les concepts que nous avons introduits au paragraphe précédent.

Le première observation des réflexions d'Andreev multiples et de l'effet Josephson dans le graphène exfolié a été effectuée par Heersche et al. [44] en 2007. L'échantillon est constitué de deux électrodes en titane (10 nm)/aluminium (70 nm) séparées d'une distance $L = 250$ nm, déposées sur un échantillon de graphène de largeur $W = 2$ μ m. Leurs données expérimentales sont présentées sur la figure 5.9. Le passage d'un supercourant dans la jonction est observé quelle que soit la tension de grille appliquée par l'intermédiaire du substrat. La valeur du supercourant est fixée par la résistance dans l'état normal par $eR_N I_c \approx 2\Delta$, correspondant à la limite des jonctions courtes. On peut donc faire varier la valeur du courant critique en agissant sur la tension de grille. Les auteurs concluent de ces expériences que la valeur du produit $R_N I_c$ correspond à une propagation balistique des porteurs de charge.

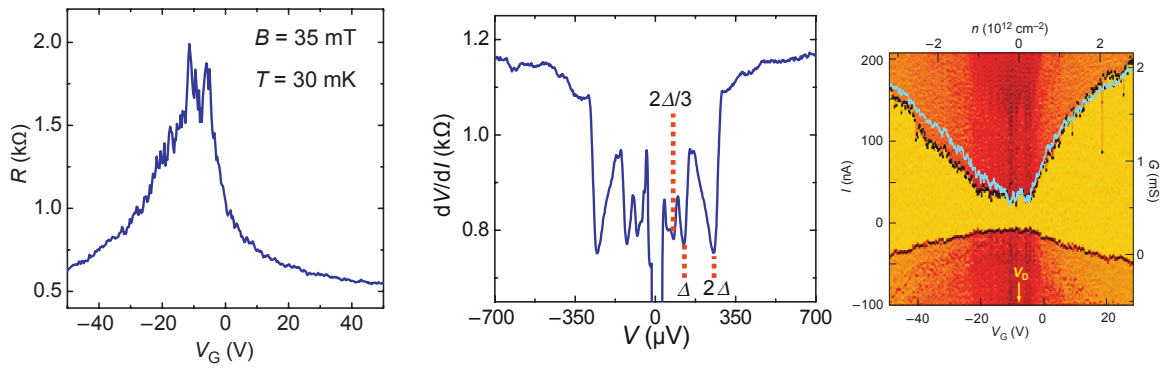


Figure 5.9 — **A gauche** : Résistance de la jonction SGS à une température de 30 mK. La supraconductivité a été supprimée par application d'un champ magnétique de 35 mT. **Au milieu** : Résistance différentielle en fonction de la tension. La résistance chute pour une tension de polarisation inférieure à 2Δ , correspondant au gap supraconducteur de l'aluminium $\Delta = 150$ μ V. On observe également des minima à des valeurs fractionnaires du gap $2\Delta/n$. La résistance s'annule à basse tension de polarisation par effet Josephson. **A droite** : Carte de la résistance différentielle en fonction de la tension de grille et du courant de polarisation. La bande jaune centrale correspond à une résistance nulle. Toutes ces mesures ont été effectuées à une température 30 mK. D'après [44].

Ces résultats ont été reproduits par Du et al. [34], toujours avec des électrodes en aluminium. Les données expérimentales obtenues sont très similaires, mais les auteurs apportent une conclusion différente : l'évolution du courant critique en fonction de la grille peut être décrite par les équations d'Usadel pour une jonction dans le régime diffusif.

D'autres équipes ont ensuite réalisé des jonctions SGS à l'aide d'autres supraconducteurs que l'Aluminium. Shailos et al. observent les réflexions d'Andreev multiples à l'aide d'électrodes en tungstène [88], mais l'effet Josephson est absent. Ojeda et al. [80] réalisent des contacts en tantale et aboutissent au même résultat. Les auteurs procèdent alors à une méthode de recuit du graphène in-situ en appliquant un fort courant à la jonction et parviennent à établir un supercourant. Jeong et al. [52] ont utilisé des électrodes en alliage

de plomb et d'indium et aboutissent aussi à l'observation d'un supercourant. L'analyse de leurs données montre que la jonction SGS étudiée est dans un régime intermédiaire entre une jonction longue et courte. La longueur de la jonction est d'environ 300nm, comme dans l'expérience de Heersche et al.

Ces différents résultats mettent en avant la possibilité de réaliser des jonctions supraconducteur-graphène présentant une interface suffisamment transparente pour observer les réflexions d'Andreev multiples et l'effet Josephson. Toutefois la présence d'un supercourant n'est pas automatique. Le comportement du courant critique peut être analysé dans la limite d'échantillons diffusifs, et sa valeur dépend donc de la qualité de l'échantillon. Enfin, ces travaux ne révèlent pas de phénomènes propres au graphène et à la chiralité des porteurs de charge. La physique reste donc cantonnée au cadre des jonctions SNS diffusives. La différence principale avec une jonction SNS métallique est le contrôle de la densité de porteurs grâce à l'effet de champ, qui induit la possibilité de faire varier la valeur du courant critique de la jonction. Il est donc possible d'imaginer des dispositifs supraconducteurs utilisant cette propriété particulière. Girit et al. ont ainsi réalisé un SQUID utilisant des jonctions SGS à la place de jonctions Josephson [41].

Chapitre 6

Fluctuations de conductance dans une jonction Aluminium-Graphène

Sommaire

6.1	Introduction	82
6.2	Réalisation de jonctions SGS	82
6.2.1	Géométrie	82
6.2.2	Contacts en Aluminium	82
6.3	Dispositif de mesure	84
6.3.1	Géométrie de l'échantillon	84
6.3.2	Montage expérimental	84
6.4	Evolution en température de la résistance	85
6.5	Effet de proximité à haute densité de porteurs	87
6.5.1	Réflexions d'Andreev multiples	87
6.5.2	Effet du champ magnétique	88
6.5.3	Courant critique	88
6.6	Effet de proximité au point de Dirac	89
6.6.1	Amplification des fluctuations universelles de conductance	90
6.6.2	Mesures de résistance différentielles	91
6.7	Conclusion	93

6.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons des données expérimentales obtenues sur une jonction supraconducteur-graphène-supraconducteur (SGS) qui a exhibé les signatures caractéristiques de l'effet de proximité, et qui nous a également permis d'observer l'effet de la supraconductivité sur les fluctuations de conductance.

6.2 Réalisation de jonctions SGS

6.2.1 Géométrie

L'observation de l'effet Josephson dans une jonction SNS requiert que la longueur de la partie normale soit petite devant la longueur de cohérence des paires d'Andreev dans le métal normal. Cette longueur de cohérence est donnée par :

$$L_\epsilon = \min \left[l_\phi, \sqrt{\frac{\hbar D}{\epsilon}} \right] \quad (6.1)$$

A tension nulle l'énergie des quasiparticules est fixée par la température : $\epsilon \approx k_B T$. La jonction doit donc être courte devant la longueur de diffusion thermique $l_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{k_B T}}$.

Dans les échantillons de graphène fabriqués au cours de la thèse la constante de diffusion vaut typiquement $D \approx 100 \text{ cm}^2/\text{s}$, ce qui donne une longueur thermique $l_T \approx 0.9 \text{ } \mu\text{m}$ à $T = 100 \text{ mK}$. Il est donc nécessaire de réaliser des électrodes supraconductrices séparées par des distances inférieures au micron. La géométrie typique des échantillons supraconducteur-graphène que nous avons fabriqués est représentée sur la figure 6.1.

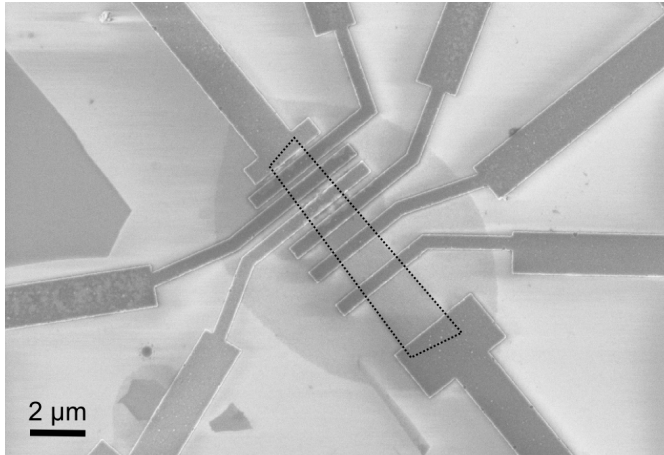


Figure 6.1 – Image par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de graphène contacté par des pistes en aluminium fabriqué au cours de la thèse. Les électrodes ont une géométrie traversant le graphène, dont la position est soulignée par le trait en pointillé. L'espacement entre les électrodes est variable.

Les électrodes traversent l'échantillon de graphène dans sa largeur et sont séparées par des distances variables, allant jusqu'à $3 \text{ } \mu\text{m}$. Les plus courtes sont espacées de 200 nm . Sur cet échantillon particulier, 8 électrodes ont été déposées, ce qui forme au final 7 jonctions supraconducteur-graphène-supraconducteur (SGS).

6.2.2 Contacts en Aluminium

Les premières observations de l'effet Josephson dans le graphène furent réalisées à l'aide d'électrodes en aluminium [44]. L'aluminium est un matériau très répandu dans la fabrica-

tion de nanostructures supraconductrices car il est possible de le déposer par évaporation, et il présente une bonne compatibilité avec les techniques de lift-off. Toutefois, l'aluminium présente empiriquement une mauvaise résistance de contact avec le graphène. Cette résistance peut être comprise comme l'existence de barrières tunnel de faible transmission à l'interface, ce qui diminue fortement la probabilité de réflexion d'Andreev à l'interface (voir paragraphe 5.1.3).

Pour remédier à ce problème, on utilise des électrodes bicouches, constituées d'une couche de métal présentant une bonne résistance de contact avec le graphène, et d'une couche d'aluminium. Le métal intermédiaire utilisé dans la littérature est la plupart du temps le titane, mais d'autres groupes utilisent également du palladium. Durant cette thèse nous avons utilisé le titane. La couche de titane doit être très fine (quelques nanomètres) pour ne pas affaiblir l'effet de proximité entre l'aluminium et le graphène.

Titane		Aluminium		Nombre de couches	Résistance par carré de l'échantillon (kΩ)
Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)		
1.5	0.1	50	0.5	1	> 100
1.5	0.1	50	0.5	1	12
5	0.1	50	0.5	2	> 100
5	0.1	50	0.5	1	25
5	0.1	50	0.5	1	4
5	0.1	50	0.5	1	50
5	0.1	70	0.5	1	7
5	0.1	70	0.5	1	10
5	0.1	70	0.5	2	45
10	0.1	50	0.5	2	5
15	0.1	50	0.5	1	30
15	0.1	50	0.5	1	13
10	1	50	0.5	1	7
10	1	50	0.5	1	6
5	1	50	0.5	1	6

Figure 6.2 – Résumé des échantillons en titane/aluminium réalisés durant la thèse. Le dépôt des métaux est effectué par évaporation. Les résistances sont mesurées à température ambiante. Le nombre de couches a été déterminé par spectroscopie Raman. Les échantillons présentant une résistance par carré basse sont surlignés en bleu. Nous avons constaté qu'une vitesse d'évaporation du Titane élevée (1 nm/s, surligné en orange) permettait de stabiliser la valeur de la résistance des échantillons.

La résistance de contact entre les électrodes et le graphène fut un des problèmes majeur de réalisation des jonctions SGS. Nos premiers échantillons présentaient des résistance variant typiquement entre 1 et 100 kΩ (voire 1 MΩ), alors que les procédés lithographiques étaient strictement identiques. En discutant avec la communauté des nanotubes de carbone présente à l'institut Néel, nous nous sommes aperçus que la vitesse d'évaporation du titane pouvait être un paramètre critique. Ceci a été confirmé expérimentalement pendant la thèse : une vitesse d'évaporation élevée (1 nm/s) du titane améliore la résistance de contact. La figure 6.2 présente la résistance à température ambiante des échantillons réalisés durant la thèse. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une station sous pointe dans une géométrie à deux fils. La résistance de contact est donc incluse dans les mesures : $R = R_{\text{graphène}} + R_{\text{contacts}}$. Afin de pouvoir comparer des échantillons de géométries différentes la figure 6.2 donne des résistances par carré $R^{\square} = RW/L$. Comme la résistance d'un échantillon mesurée à deux fils peut s'écrire $R = R_{\text{graphène}}^{\square} L/W + R_{\text{contact}}$, la résistance par carré estimée dans une mesure deux fils vaut $R^{\square} = R_{\text{graphène}}^{\square} + R_{\text{contact}} W/L$. Cette méthode sous-estime donc la résistance

de contact dans le cas d'échantillons longs.

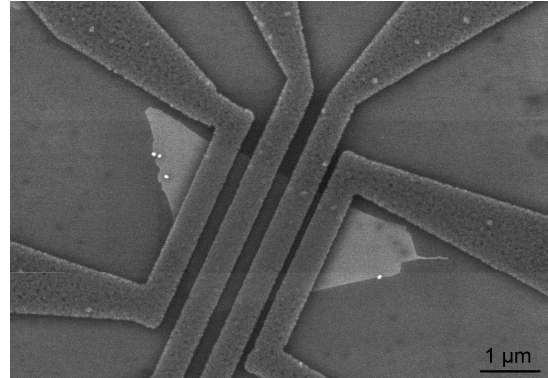
Lorsque le titane est déposé à une faible vitesse d'évaporation, on observe de grandes disparités dans les résistances mesurées. En supposant que la résistance du graphène est semblable d'un échantillon à l'autre, cela signifie que c'est la résistance de contact qui est prépondérante et non reproductible. Pour une vitesse d'évaporation du titane élevée, la résistance par carré des échantillons au point de Dirac est stabilisée à environ $6 \text{ k}\Omega$, soit $\sigma \approx 2(e^2/h)$, valeur cohérente avec la littérature [82].

6.3 Dispositif de mesure

6.3.1 Géométrie de l'échantillon

L'échantillon mesuré dans ce chapitre est présenté sur la figure 6.3. Son caractère monocouche a été confirmé par spectroscopie Raman. Quatre électrodes constituées d'une bicouche titane(10 nm)/aluminium(50 nm) ont été déposées sur le graphène, formant ainsi trois jonctions SGS. Nous présenterons dans ce chapitre des résultats obtenus *uniquement sur la jonction centrale*, les deux autres jonctions ayant été détruites par décharge électrostatique lors du montage sur la canne de mesure.

Figure 6.3 – Image par microscopie électronique à balayage de l'échantillon utilisé dans ce chapitre. Les mesures ont été effectuées sur la jonction centrale. Les électrodes sont constituées d'une bicouche titane(10 nm)/aluminium(50 nm). Elles sont espacées d'une distance de 300 nm, et la largeur de l'échantillon de graphène vaut $3 \text{ }\mu\text{m}$.



6.3.2 Montage expérimental

L'échantillon est polarisé en courant à l'aide du montage présenté sur la figure 6.4. On doit pouvoir polariser l'échantillon en tension jusqu'à une valeur d'environ $300 \text{ }\mu\text{V}$ pour explorer le gap de l'Aluminium. Les échantillons ayant typiquement une résistance de $1 \text{ k}\Omega$, ceci revient à imposer un courant de 300 nA . Pour cela nous avons utilisé une résistance de polarisation $R_{DC} = 10 \text{ M}\Omega$ et une source de tension de résolution $50 \text{ }\mu\text{V}$ dans une gamme $\pm 10 \text{ V}$.

La résistance différentielle de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une détection synchrone. La résistance de polarisation R_{AC} vaut $1 \text{ G}\Omega$. On impose typiquement un courant alternatif de l'ordre de 1 nA . La résistance de l'échantillon étant de l'ordre de $1 \text{ k}\Omega$, la tension alternative à ses bornes vaut $1 \text{ }\mu\text{V}$.

Comme on souhaite détecter des variations de la tension DC aux bornes de l'échantillon inférieures au μV , il est nécessaire d'utiliser un amplificateur de tension. Nous avons utilisé

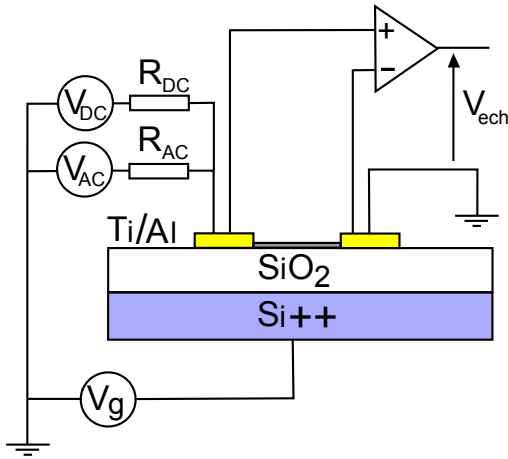


Figure 6.4 – Schéma de mesure d'un échantillon de graphène, représenté en gris entre deux électrodes titane/aluminium (En jaune). La tension de grille V_g est appliquée au substrat de silicium qui sert de grille arrière. L'échantillon est polarisé en courant à l'aide de sources de tension AC et DC et de résistances élevées devant la résistance de l'échantillon. On mesure la tension aux bornes de l'échantillon.

un amplificateur de Gain 100, placé à température ambiante. Les mesures ont été effectuées à basse fréquence $f = 177 \text{ Hz}$.

La température de transition supraconductrice de l'aluminium est $T_c = 1,18 \text{ K}$. L'observation de l'effet de proximité dans le graphène dans cette configuration nécessite donc d'atteindre des températures inférieures à 1 K. Toutes les mesures présentées dans ce chapitre ont été effectuées dans un cryostat à dilution, possédant une puissance de refroidissement de l'ordre de $10 \mu\text{W}$ à 100 mK. Ce cryostat est également muni d'une bobine pouvant atteindre un champ magnétique de 0,1 T.

6.4 Evolution en température de la résistance

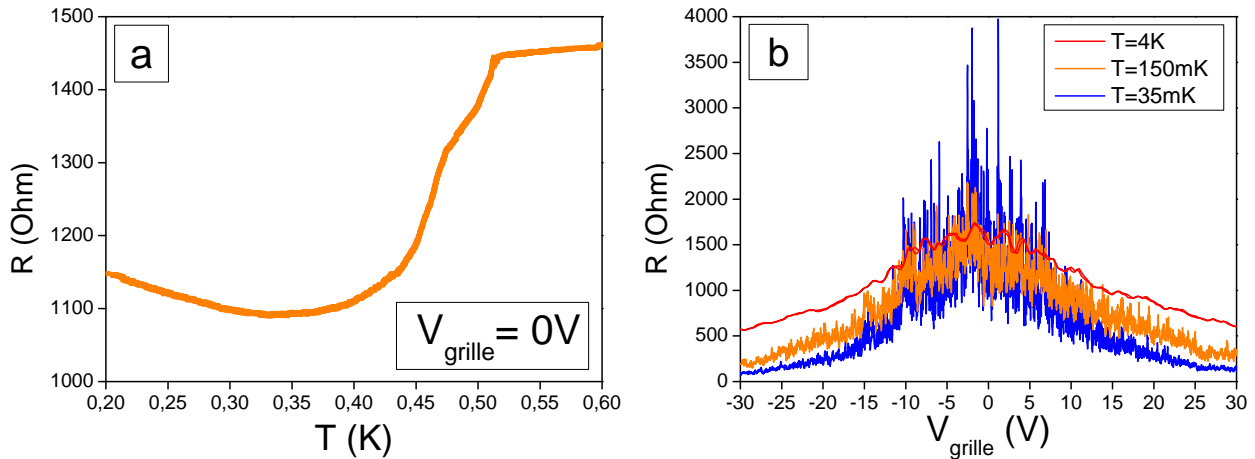


Figure 6.5 – (a) : Dépendance en température de la résistance de la jonction Al/Ti/graphène/Ti/Al en-dessous de 1K, à tension de grille nulle (b) : Résistance en fonction de la tension de grille. Le motif de fluctuations se renforce lorsque l'on diminue la température.

Lors du refroidissement de la jonction SGS considérée dans ce chapitre, nous avons relevé la dépendance de la résistance en température en-dessous de 1K (figure 6.5.a). Une transition supraconductrice apparaît pour une température de 0,5 K, ce qui est inférieur à la température de transition supraconductrice de l'aluminium ($T_c = 1,18 \text{ K}$). Cette valeur

est plus proche de la température critique du titane ($T_c = 0,42$ K). Il semble donc que l'influence de l'aluminium sur le graphène soit affaiblie par la présence de la couche de titane (pour cet échantillon l'épaisseur de titane est 10nm).

La résistance de l'échantillon diminue en-dessous de la température de transition, puis augmente à plus basse température. Cette augmentation de la résistance coïncide avec l'apparition d'un motif de fluctuations de conductance. La figure 6.5.b présente les courbes de résistance en fonction de la grille relevées à différentes températures. Autour du point de Dirac ($V_g = 0V$) la résistance fluctue fortement, et ces fluctuations deviennent plus aigues lorsque l'on diminue la température. Ainsi la dépendance en température de la résistance est très sensible à la tension de grille, et la figure 6.5.a ne montre qu'une réalisation de cette dépendance, qui correspond à un motif d'interférences particulier.

La comparaison des courbes $R(V_g)$ (figure 6.5.b) fait apparaître deux régimes distincts d'évolution de la résistance en fonction de la température. D'une part, pour des tensions de grille élevées $|V_g| > 25$ V, la résistance passe de 500 Ω dans l'état normal ($T=4$ K) à 100 Ω lorsque les électrodes sont dans l'état supraconducteur ($T=100$ mK). D'autre part, lorsque l'on se place au niveau du point du Dirac $|V_g| < 5$ V, les variations relatives de la résistance avec la température sont faibles, ce qui semble indiquer un effet de proximité plus faible. Nous verrons dans la suite que le premier régime correspond à l'apparition d'un effet Josephson, et que le deuxième va nous permettre d'observer que la présence d'électrodes supraconductrices a un impact sur le motif de fluctuations universelles de conductance observé.

Estimation de l'énergie de Thouless

À l'aide de la courbe $R(V_g)$ obtenue à 4K et de la formule de Drude $\sigma = ne\mu = 2e^2/h(k_F l)$ nous pouvons estimer la mobilité et le libre parcours moyen de l'échantillon. Ces résultats sont présentés sur la figure 6.6.

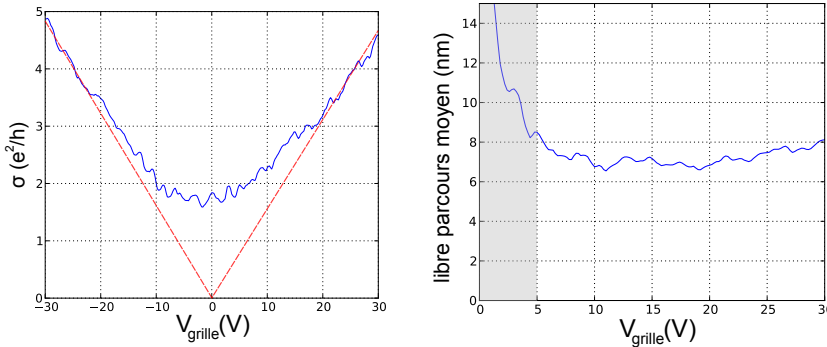


Figure 6.6 – *A gauche : conductivité de la jonction SGS en fonction de la tension de grille. Un fit linéaire (en pointillés rouge) aboutit à l'estimation $\mu \approx 600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. A droite : libre parcours moyen en fonction de la tension de grille. Pour $V_g < 5V$ (zone grisée) cette évaluation n'est plus valide.*

On trouve une mobilité $\mu \approx 600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et un libre parcours moyen $l = 7 \pm 1$ nm. Ces valeurs sont faibles par rapport aux mobilités trouvées dans la littérature. De manière générale, nous avons remarqué que les échantillons très courts ($l < 500$ nm) possèdent des mobilités de l'ordre de $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, alors que dans le cas d'échantillons longs nous avons obtenu des mobilités supérieures à $5000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Il semble donc que la présence des électrodes induit du désordre dans l'échantillon. Ceci a été observé par Huard et al. [46], mais l'origine de cet effet reste encore incertaine.

A partir de la valeur du libre parcours moyen trouvée ci-dessus nous pouvons estimer la constante de diffusion $D = v_F l / 2 \approx 35 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. On peut alors estimer l'énergie de Thouless de la jonction $E_{Th} = \sqrt{\hbar D / L} = 25 \pm 10 \text{ } \mu\text{V}$. L'incertitude sur l'énergie de Thouless provient de l'incertitude sur le libre parcours moyen ($\pm 1 \text{ nm}$) et d'une incertitude sur la longueur de la jonction estimée à $300 \pm 20 \text{ nm}$. On a donc $E_{Th} < \Delta$, et cette jonction tombe dans la catégorie des jonctions longues.

6.5 Effet de proximité à haute densité de porteurs

Nous avons précédemment observé que la résistance de l'échantillon diminue fortement avec la température lorsque l'on se place loin du point de Dirac. Nous nous focalisons dans un premier temps sur ce régime et présentons dans ce paragraphe des mesures de résistance différentielles effectuées à tension de grille élevée $V_{grille} = +30 \text{ V}$. La résistance de la jonction SGS vaut $500 \text{ } \Omega$ dans l'état normal ($T=4 \text{ K}$).

6.5.1 Réflexions d'Andreev multiples

La figure 6.7 présente la résistance différentielle de l'échantillon en fonction de la tension DC à ses bornes. On voit clairement apparaître le gap supraconducteur et le motif de réflexion d'Andreev multiple. Lorsque la tension est supérieure au double du gap $2\Delta \approx 100 \mu\text{V}$, la résistance retrouve sa valeur dans l'état normal. Un premier minimum apparaît pour une tension égale à 2Δ , et des minima additionnels apparaissent à des valeurs fractionnaires $2\Delta/2$ et $2\Delta/3$. A tension de polarisation nulle la résistance diminue fortement, mais ne tombe pas à zéro. Ce minimum central est la signature de l'effet Josephson, mais celui-ci n'est pas totalement établi, et la résistance de l'échantillon ne s'annule pas totalement.

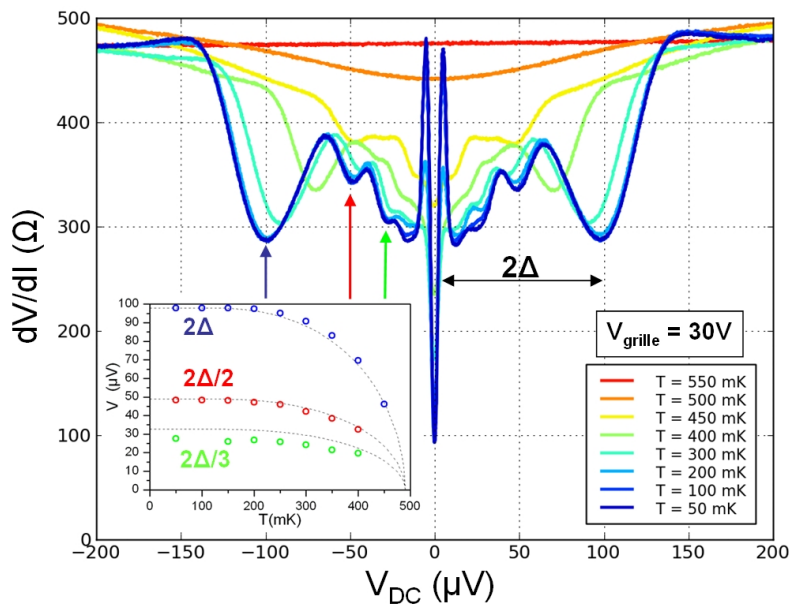


Figure 6.7 – Résistance différentielle en fonction de la tension aux bornes de l'échantillon, à $V_{grille} = 30\text{V}$. La résistance de la jonction est diminuée pour une tension inférieure au gap supraconducteur $2\Delta = 100 \text{ } \mu\text{V}$. On observe des minima additionnels à des valeurs fractionnaires du gap $2\Delta/2$ et $2\Delta/3$. Le gap supraconducteur se ferme à $T = 0.5\text{K}$. **Encart** : Le gap supraconducteur et les anomalies sous le gap se ferment selon une loi BCS en fonction de la température.

Lorsque l'on augmente la température, le gap supraconducteur se ferme à $T = 0,5 \text{ K}$. Cette valeur est cohérente avec la transition observée lors de la descente en température.

La fermeture du gap suit une loi BCS, et les minima associés aux réflexions d'Andreev multiples ont un comportement similaire (encart de la figure 6.7).

Enfin, la valeur de la résistance sous le gap est d'environ 300Ω , et est donc quasiment réduite de moitié par rapport à l'état normal. Ceci nous indique que la quasi-totalité des électrons arrivant à l'interface entre les électrodes et le graphène subissent une réflexion d'Andreev, indiquant donc une bonne transparence de l'interface supraconducteur-graphène.

6.5.2 Effet du champ magnétique

Nous avons également mesuré la fermeture du gap supraconducteur en fonction du champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon (figure 6.8). Le gap se ferme lorsque le champ magnétique vaut 140 G . La résistance de l'échantillon à tension de polarisation nulle (encart de la figure 6.8) montre une série de minima espacés de $\Delta B = 20 \text{ G}$. Ceci est un effet précurseur d'un motif de Fraunhofer, correspondant à l'annulation du courant critique pour des valeurs entières de ϕ/ϕ_0 , où ϕ est le flux magnétique dans l'échantillon, et $\phi_0 = h/2e$ le quantum de flux. La surface de l'échantillon est environ $S = 1 \mu\text{m}^2$, ce qui donne une valeur théorique $\Delta B = 20 \text{ G}$, en bon accord avec les mesures.

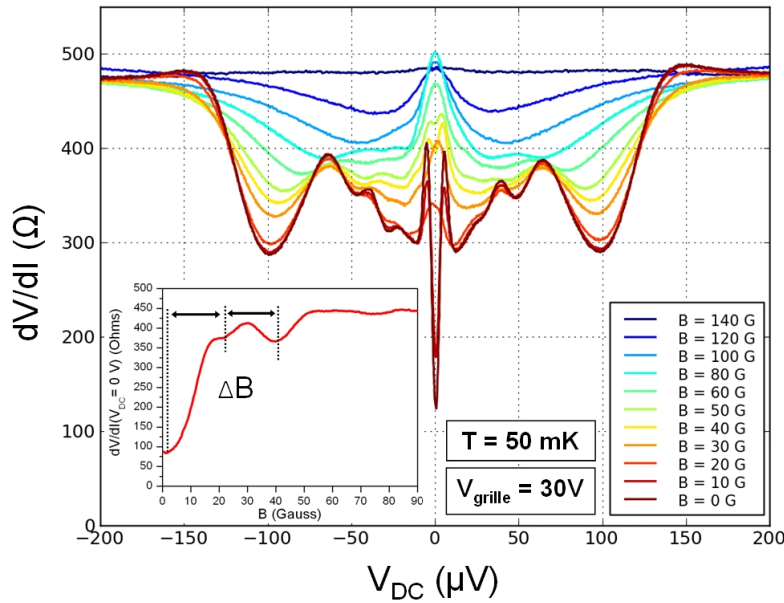


Figure 6.8 – Evolution du gap supraconducteur en fonction du champ magnétique appliqué. En-cart : Résistance de l'échantillon à tension de polarisation nulle, présentant des minima espacés de $\Delta B = \phi_0/S = 20 \text{ G}$, S étant la surface de l'échantillon.

6.5.3 Courant critique

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, dans le cas d'une jonction SNS possédant une énergie de Thouless inférieure au gap, le courant critique de la jonction à température nulle est donné par $eR_N I_c = \alpha E_{Th}$, où α est un préfacteur dépendant du rapport Δ/E_{Th} . Ce préfacteur atteint sa valeur asymptotique $\alpha \approx 10$ pour $\Delta/E_{Th} > 20$. Cette valeur n'est pas utilisable ici, puisque nous avons mesuré $2\Delta = 100 \mu\text{V}$ et estimé précédemment $E_{Th} = 25 \pm 10 \mu\text{V}$, ce qui donne un rapport Δ/E_{Th} compris entre 2 et 7.

Pour $\Delta/E_{Th} = 7$ le préfacteur vaut $\alpha \approx 6$ et pour $\Delta/E_{Th} = 2$ il vaut $\alpha \approx 2.5$ [36]. On obtient alors la valeur du courant critique à température nulle : $I_c = 150 \pm 30$ nA.

La figure 6.9 montre les courbes de tension DC aux bornes de la jonction SGS en fonction du courant de polarisation. On obtient donc une estimation du courant critique $I_c \approx 10$ nA ce qui est inférieur d'un ordre de grandeur à la prédiction théorique.

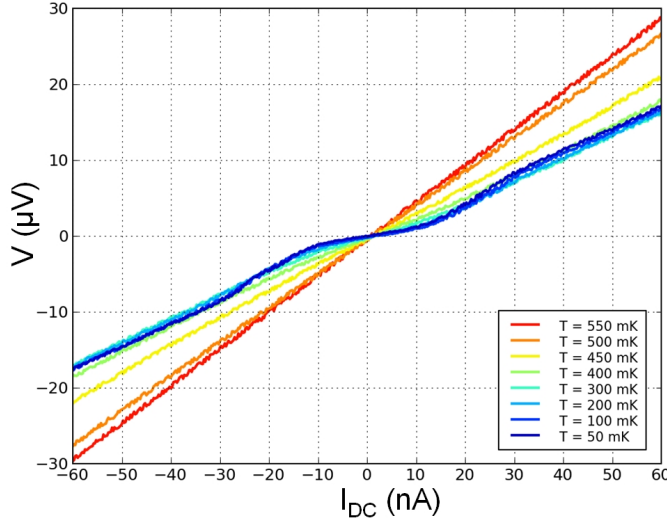


Figure 6.9 – Tension DC aux bornes de la jonction en fonction du courant de polarisation. Un plateau apparaît pour des valeurs du courant comprises entre -10 nA et $+10$ nA, correspondant au régime d'effet Josephson quasi-établi.

Pour expliquer la réduction du courant critique deux causes principales sont à considérer.

Dans un premier temps, nous ne sommes pas à température nulle, et la théorie des jonctions Josephson [5] prédit que le supercourant commence à être supprimé lorsque $E_J \approx 5k_B T$, où E_J est l'énergie Josephson de la jonction définie par $E_J = \hbar I_c / 2e$. Dans notre cas $E_J \approx 20 \mu V = 230$ mK. Une température de l'ordre de 50 mK peut donc être responsable de cet effet. Nous avons observé expérimentalement que le motif de fluctuations de conductance continuait à évoluer jusqu'à la plus basse température explorée durant les mesures, $T=30$ mK (figure 6.5), garantissant ainsi le fait que la température électronique ne limite pas nos mesures. Or, même à $T=30$ mK nous n'avons pas observé de supercourant.

La deuxième cause pouvant amener cette réduction du courant critique est l'environnement électromagnétique de l'échantillon. Si des perturbations électromagnétiques de haute fréquence parviennent depuis l'extérieur du cryostat jusqu'à l'échantillon par l'intermédiaire des fils de mesures, celles-ci sont susceptibles de supprimer le courant Josephson. Dans ce cas un meilleur filtrage des fils de mesures serait la solution à apporter à ce problème.

6.6 Effet de proximité au point de Dirac

Nous présentons maintenant une série de mesures effectuées dans le régime de faibles tensions de grille, $|V_g| < 5V$. Nous avons déjà remarqué que dans ce régime la résistance varie peu lorsque les électrodes basculent dans l'état supraconducteur. L'effet Josephson observé à forte tension de grille est alors fortement supprimé. Cette disparition laisse place à l'observation de l'amplification des fluctuations universelles de conductance par effet de proximité.

6.6.1 Amplification des fluctuations universelles de conductance

A $T=4\text{K}$, un motif de fluctuations universelles de conductance est déjà présent dans la caractéristique $R(V_g)$ de l'échantillon. Nous avons vu au chapitre 4 que ce phénomène est présent dans une géométrie où les électrodes sont espacées d'une distance comparable à la longueur de cohérence électronique l_ϕ . Nous nous intéressons dans un premier temps à la dépendance en température de l'amplitude des fluctuations.

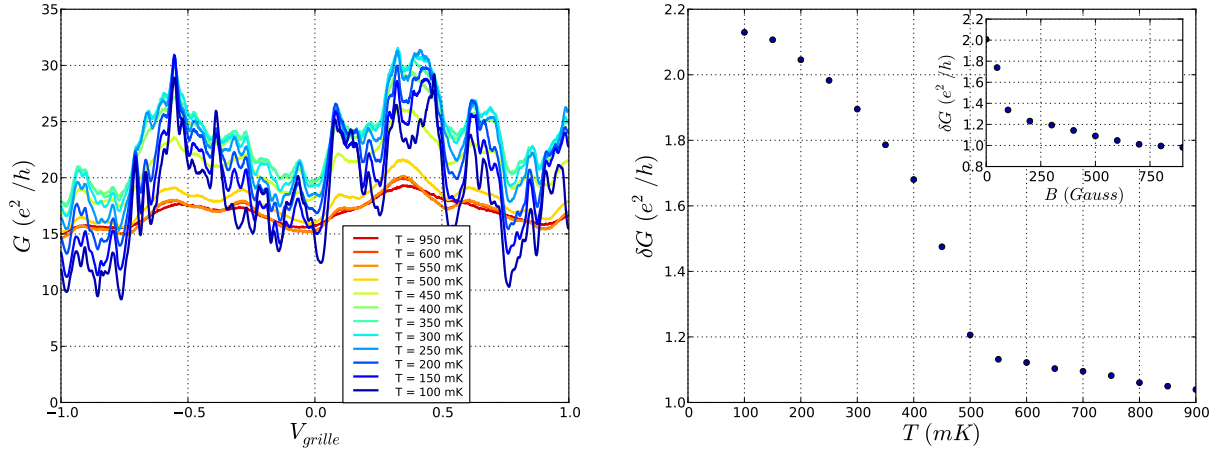


Figure 6.10 – **A gauche** : Evolution du motif de fluctuation en fonction de la température. **A droite** : Ecart-type des fluctuations de conductance au voisinage du point de Dirac en fonction de la température, obtenue à partir des données présentées sur la figure de gauche. Une singularité apparaît à $T_c = 0.5\text{K}$, la température de transition de la jonction SGS. Encart : Comportement similaire en fonction du champ magnétique.

La figure 6.10 présente le signal de conductance en fonction de la tension de grille dans l'intervalle $|V_g| < 1\text{ V}$, pour des températures allant de 1 K à 100 mK. L'amplitude des fluctuations est quantifiée en traçant l'écart-type du motif obtenu (équation 4.7) en fonction de la température. L'amplitude des fluctuations est environ égale à $1,1 e^2/h$ au-dessus de $T = 0,5\text{ K}$, en bon accord avec la formule 4.10 qui prédit une amplitude de $1,17 e^2/h$ pour la géométrie considérée¹.

Lorsque l'on diminue la température, l'amplitude des fluctuations de conductance présente une singularité à la température de transition de la jonction $T = 0,5\text{ K}$. Elle augmente alors rapidement puis sature à environ $2,1 e^2/h$. La forme de la courbe évoque celle de l'établissement du paramètre supraconducteur en fonction de la température prévue par le modèle BCS. L'apparition de la supraconductivité dans les électrodes induit donc une augmentation d'un facteur environ égal à 2 de l'amplitude des fluctuations universelles de conductance.

On obtient un comportement identique en champ magnétique. L'augmentation des fluctuations de conductance est supprimée par l'application d'un champ magnétique $B_c = 140\text{ G}$, qui correspond au champ critique des électrodes mesuré au paragraphe précédent

1. Nous supposons ici que l'échantillon est entièrement cohérent. Ceci sera confirmé par l'observation de réflexions d'Andreev multiples dans le paragraphe suivant.

(encart de la figure 6.10). Cette mesure confirme le fait que l'amplification des fluctuations de conductance est bien due à l'effet de proximité supraconducteur.

Le résultat expérimental ici obtenu correspond bien à la prédiction théorique, décrite au paragraphe 5.1.5, d'une agmentation d'un facteur 2,07 de l'amplitude des fluctuations de conductance dans une jonction NS unidimensionnelle. Expérimentalement, ce phénomène a été observé dans le graphène par deux autres groupes. Ojeda et al.[80] rapportent une amplification d'un facteur 3, supérieur à celui que nous observons. Trbovic et al.[98] observent une augmentation d'un facteur environ égal à 1.5, inférieur à notre résultat².

Cette disparité dans les résultats expérimentaux pose la question de savoir si le modèle simple d'une jonction NS permet de prévoir qualitativement le résultat pour une jonction SNS. On notera qu'un travail expérimental récent sur des jonctions SNS constituées de nanofils d'arsenure d'indium contactées par des électrodes en Niobium [53] aboutit à un facteur d'amplification des fluctuations de conductance largement supérieur à 2. Une analyse théorique est également présentée, supportant ce résultat.

6.6.2 Mesures de résistance différentielles

Afin d'étudier plus en détail le phénomène d'amplification des fluctuations de conductance, nous avons effectué des mesures complémentaires de résistance différentielle au voisinage du point de Dirac.

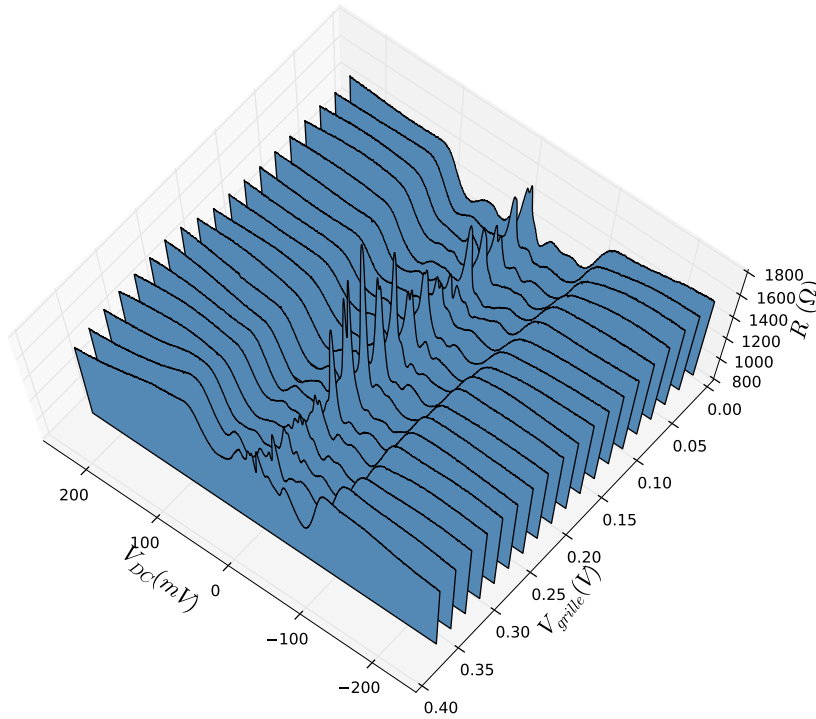


Figure 6.11 – Série de mesures de résistance différentielle en fonction de la tension de polarisation V_{DC} pour des tension de grille proches du point de Dirac $0 < V_{grille} < 0,4$ V. Les valeurs de tension de grille espacées de 0,05 V. Les fluctuations apparaissent uniquement à faible tension de polarisation $V_{DC} < 30 \mu\text{V}$. Les mesures ont été effectuées à une température de 100 mK.

La figure 6.11 montre une série de courbes de résistance différentielle en fonction de la tension de polarisation, obtenues pour des tensions de grille comprises entre 0 V et 0,4 V, à $T=100$ mK. On observe une variation significative de la résistance différentielle à

2. L'échantillon étudié dans cette dernière expérience n'est pas monocouche.

tension de polarisation nulle, correspondant au motif présenté sur la figure 6.11. Cet effet est rapidement supprimé par l'application d'une tension de polarisation de l'ordre de $30 \mu\text{V}$. Au-dessus de cette valeur, on retrouve la présence du gap supraconducteur à $V = 100 \mu\text{V}$. On observe également des minima additionnels sous le gap correspondant aux réflexions d'Andreev multiples.

La valeur $V = 30 \mu\text{V}$ en-dessous de laquelle les fluctuations de conductance sont amplifiées correspond à l'énergie de Thouless de l'échantillon que nous avons estimée précédemment. Nous rappelons que c'est en-dessous de cette valeur que les paires d'Andreev issues des électrodes supraconductrices restent cohérentes durant toute la traversée de l'échantillon. Cet effet illustre donc le fait que l'augmentation des fluctuations de conductance résulte de la propagation cohérente des paires d'Andreev.

Nous avons ensuite étudié la dépendance en température du motif de résistance différentielle à tension de grille nulle (figure 6.12). À $T=100\text{mK}$, un maximum est présent à $V = 0 \text{ V}$, correspondant à une réalisation des fluctuations universelles de conductance. On notera que la valeur de la résistance différentielle à $V = 0$ est supérieure à celle de l'état normal mesurée à $V > 100 \mu\text{V}$. Le maximum disparaît lorsque le gap supraconducteur se ferme, et on retrouve une résistance différentielle constante. Cette courbe fait également apparaître le fait que le mécanisme de réflexion d'Andreev est moins efficace à faible tension de grille, puisque la diminution de résistance observée sous le gap supraconducteur est de l'ordre de 25%, ce qui est plus faible que la réduction observée à haute tension de grille.

En conclusion, nous observons pour des tension de grille proches du point de Dirac un maximum de résistance différentielle à tension de polarisation nulle. Ce maximum apparaît avec l'établissement de la supraconductivité dans les électrodes, et est responsable de l'amplification du motif de fluctuations de conductance observé dans l'état normal.

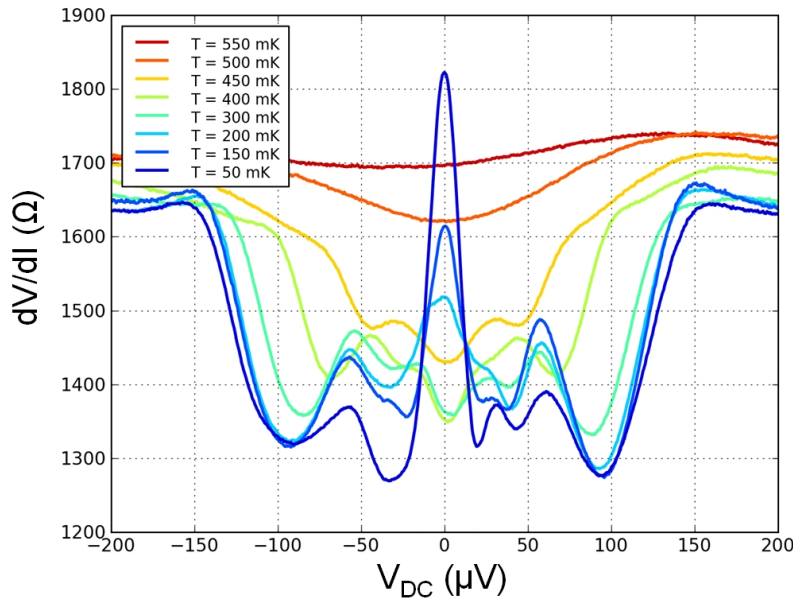


Figure 6.12 – *Evolution de la résistance différentielle de la jonction au point de Dirac ($V_g = 0 \text{ V}$) en fonction de la température. Le maximum central disparaît pour $T > T_c = 0.5\text{K}$, et est donc lié à la présence de la supraconductivité dans les électrodes. La tension caractéristique en-dessous de laquelle le pic de résistance est présente est environ $25 \mu\text{V}$.*

6.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des mesures de résistance différentielle dans une jonction aluminium-graphène-aluminium, mettant en évidence deux régimes de transport distincts. Nous résumons ici ces résultats.

Pour des tensions de grille élevées nous observons les phénomènes habituellement rencontrés dans les jonctions SNS diffusives, c'est-à-dire les réflexions d'Andreev multiples et l'effet Josephson. Une réduction de moitié de la résistance différentielle pour des tensions inférieures au gap supraconducteur des électrodes indique une bonne transparence de l'interface supraconducteur-graphène.

Lorsque l'on abaisse la densité de porteurs en amenant l'échantillon au point de Dirac, l'effet Josephson est supprimé. Un motif de fluctuations de conductance amplifié par l'effet de proximité est alors révélé. Lorsque les électrodes basculent dans l'état supraconducteur l'amplitude des fluctuations est augmentée d'un facteur 2. Ceci correspond à la prévision de la théorie des matrices aléatoires dans le cas d'une jonction métal-normal supraconducteur.

L'étude des courbes de résistance différentielle en fonction de la tension de grille, dans un domaine proche du point de Dirac révèle enfin le fait que ce phénomène a lieu dans une gamme de tension de polarisation correspondant à l'énergie de Thouless de l'échantillon. Cette observation met en évidence d'une nouvelle manière que l'amplification des fluctuations de conductance est le résultat de la propagation cohérente de paires d'Andreev au travers de l'échantillon.

Chapitre 7

Localisation forte dans une jonction SGS

Sommaire

7.1	Introduction à localisation forte	96
7.1.1	Transition d'Anderson	96
7.1.2	Critère de Ioffe-Regel	96
7.1.3	Critère de Thouless	97
7.2	Interactions électron-électron	97
7.3	Résultats expérimentaux	98
7.3.1	Géométrie de l'échantillon	98
7.3.2	Effet de champ	99
7.3.3	Fluctuations universelles de conductance	101
7.3.4	Mesures de résistance différentielle	103
7.3.5	Etude en champ magnétique de la résistance au point de Dirac	106
7.4	Conclusion	108

Dans ce chapitre nous détaillons une série de mesures de transport dans un échantillon de graphène qui présente des signes de localisation forte à basse température. Le graphène est connecté par des électrodes supraconductrices, ce qui nous permet d'étudier la compétition entre la propagation de paires d'Andreev au sein de l'échantillon et la localisation des états électroniques. Nous présentons l'ensemble de ces mesures après avoir introduit brièvement la localisation forte et le rôle des interactions électron-électron dans les systèmes diffusifs. Ces deux concepts nous seront nécessaires pour décrire les résultats expérimentaux.

7.1 Introduction à localisation forte

7.1.1 Transition d'Anderson

En 1958, Anderson [6] prédit que la présence de désordre dans un métal mène à la localisation des ondes électroniques, interdisant ainsi le transport. Le modèle développé par Anderson considère une particule située sur un réseau dont les sites ont des énergies différentes distribuées aléatoirement. Si les énergie des sites voisins sont suffisamment différentes, Anderson montre que la probabilité de présence de la particule diminue exponentiellement avec la distance depuis son site d'origine,

$$|\psi^2(\vec{r})| \propto \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_0|}{\xi_{loc}}\right) . \quad (7.1)$$

L'extension de la fonction d'onde de l'électron dans l'espace est appelée longueur de localisation ξ_{loc} . La particule reste donc localisée dans l'espace au cours du temps. La localisation de la particule est uniquement due aux interférences des fonctions d'ondes électroniques, et le modèle d'Anderson ne prend pas en compte la répulsion coulombienne.

Dans un métal fortement désordonné, la levée de dégénérescence en énergie entre des sites atomiques voisins empêche donc l'électron de former des états délocalisés. Il se produit alors une *transition métal-isolant*. A température nulle, la seule possibilité pour un électron de se déplacer entre les états localisés est l'effet tunnel. La probabilité de passage par effet tunnel au travers d'une barrière étant exponentiellement décroissante avec sa longueur, la conductance d'un système électronique localisé suit une loi $G \propto \exp(-L/\xi_{loc})$, où L est la longueur de l'échantillon.

7.1.2 Critère de Ioffe-Regel

Dans le cas de systèmes tridimensionnels, Ioffe et Regel [50] ont prédit que la transition métal-isolant générée par les interférences électroniques a lieu lorsque le libre parcours moyen élastique des électrons l devient de l'ordre de la longueur d'onde de Fermi $\lambda_F = 2\pi/k_F$. Dans ce cas il est impossible de décrire l'état fondamental électronique comme une assemblée d'ondes planes de vecteur d'onde k_F suffisamment bien défini. La transition métal-isolant a donc lieu lorsque le produit $k_F l$ est proche de l'unité. Ce critère n'est valide que dans un espace à trois dimensions, et dans le cas d'un système de taille infinie.

7.1.3 Critère de Thouless

Dans le cadre d'une mesure de transport, les systèmes considérés sont de taille finie et doivent être des systèmes *ouverts*, car ils sont connectés à des réservoirs électroniques constitués par les électrodes de mesure. Dans ce cas, Thouless [95] a proposé un autre critère de transition entre états localisés et délocalisés.

Thouless remarque que dans un système fini, un état électronique possède une durée de vie finie correspondant au temps que met un électron pour passer d'une électrode de mesure à l'autre. Cette durée appelée temps de Thouless et notée τ_{Th} est le temps que passe un électron à explorer l'échantillon avant de s'échapper au niveau des frontières. Il en résulte une incertitude sur l'énergie de l'électron donnée par $\Delta E \Delta t \approx \hbar$. La largeur en énergie d'un état électronique est donc donnée par $E_{Th} = \hbar/\tau_{Th}$, et est appelée énergie de Thouless. Dans le cas d'un échantillon diffusif de taille L le temps de propagation d'un électron au travers de l'échantillon est donnée par la relation $L^2 = D\tau_{Th}$, où D est la constante de diffusion du système. L'énergie de Thouless est donc égale à $E_{Th} = \hbar D/L^2$.

Dans un système métallique de taille L , le nombre d'états dans un intervalle d'énergie ΔE est donné par $N = \nu L^d \Delta E$ où ν est la densité d'états du système par unité de volume. On peut alors introduire l'idée d'un écart moyen en énergie entre niveaux $\delta = \Delta E/N = 1/(\nu L^d)$. Thouless affirme que la transition entre localisation et délocalisation est gouvernée par le rapport :

$$g = \frac{E_{Th}}{\delta} = \hbar \nu D L^{d-2} . \quad (7.2)$$

Lorsque $g > 1$, l'écart δ entre l'énergie des niveaux est inférieur à la largeur des niveaux. Les états électroniques se recouvrent et peuvent former des bandes, c'est le régime délocalisé. Dans le cas contraire $g < 1$, les états sont séparés d'une énergie supérieure à l'énergie de Thouless et restent indépendants. Le recouvrement des orbitales est trop faible et les états électroniques restent localisés.

On peut réécrire le critère de Thouless en utilisant la formule de Drude $\sigma = \nu e^2 D$, et l'on aboutit à

$$g = \frac{\sigma L^{d-2}}{g_0} , \text{ avec } g_0 = \frac{e^2}{h} . \quad (7.3)$$

Pour un échantillon de taille L , la conductance est égale à $G = \sigma L^{d-2}$. Le rapport g introduit par Thouless est donc égal à $G/(e^2/h)$, et est en conséquence appelé *conductance adimensionnée*. Le critère de Thouless permet donc d'affirmer qu'un métal subit une transition métal-isolant lorsque sa conductance devient inférieure au quantum de conductance g_0 . Ce critère permet donc d'établir un lien direct entre les propriétés spectrales d'un système électronique et sa capacité à transporter du courant.¹

7.2 Interactions électron-électron

Dans un système diffusif les interactions électrons-électrons sont renforcées par le désordre. A cause du désordre, deux électrons se rencontrant à un instant donné ont une probabilité non nulle de se recroiser à nouveau, contrairement à un système balistique. Un traitement

1. Toutefois, la relation $G = \sigma L^{d-2}$ n'est valable que dans le cas délocalisé, car dans le cas localisé la conductance dépend exponentiellement de la longueur de l'échantillon.

de l'interaction électron-électron renforcée par le désordre doit prendre en compte l'effet des interférences entre les fonctions d'onde électroniques [2].

Dans un métal désordonné, ce sont les électrons proches du niveau de Fermi qui ressentent le plus cette interaction renforcée, et il en résulte une redistribution des états quantiques en fonction de l'énergie. La densité d'états au niveau de Fermi est réduite par l'interaction coulombienne, ce qui aboutit à une correction à la conductivité de la forme

$$\delta\sigma(T) = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \left(\frac{2}{d} + \frac{3}{4}\lambda \right) \left(\frac{k_B T}{\hbar D} \right)^{d/2-1} \begin{cases} -4.91 & d = 1 \\ \ln(\frac{L_\epsilon}{l}) & d = 2 \\ 0.915 & d = 3 \end{cases} \quad (7.4)$$

pour un système de dimension d , où D est la constante de diffusion, et λ une constante comprise entre -0.14 et 1, et qui dépend de l'efficacité de l'écrantage des interactions coulombiennes. En dimension 2 la formule fait intervenir l le temps de libre parcours moyen, et $L_\epsilon = \sqrt{\hbar D/\epsilon}$ ou $\epsilon = \max(k_B T, eV)$ est l'énergie des quasiparticules. L_ϵ est la longueur durant laquelle une paire d'électrons ayant une différence d'énergie ϵ reste cohérente². C'est la distance caractéristique sur laquelle l'interaction électronique est renforcée par le désordre.

On peut noter qu'en dimension 2 la correction à la conductivité est logarithmique en température, de la même manière que la localisation faible. Toutefois ce ne sont pas les mêmes mécanismes qui entrent en jeu.

Nous avons ici introduit très brièvement le rôle des interactions électron-électron afin de décrire qualitativement les résultats expérimentaux présentés ci-après. Toutefois cette théorie est issue d'un calcul perturbatif et fait l'hypothèse d'un faible désordre. Elle prédit une correction à la conductivité de l'ordre de e^2/h , de la même manière que la localisation faible et les fluctuations universelles de conductance. Elle n'est pas applicable dans le cas d'états fortement localisés mais nous permet d'entrevoir le fait que les interactions coulombiennes ont un rôle important lorsque la conductivité devient de l'ordre de e^2/h .

7.3 Résultats expérimentaux

7.3.1 Géométrie de l'échantillon

Dans cette partie, nous présentons une série de mesures effectuées sur trois jonctions Aluminium-Graphène-Aluminium fabriquées sur le même échantillon de graphène exfolié. Le caractère monocouche de l'échantillon a été confirmé par spectroscopie Raman. Les dimensions de ces jonctions sont détaillées sur la figure 7.1. L'espacement entre les électrodes est différent pour chaque jonction, ce qui va nous permettre d'étudier l'impact de la géométrie sur les propriétés de transport. Les trois jonctions sont nommées jonction 1, 2, et 3, et ont respectivement une longueur de 1.2, 0.7 et 0.35 μm correspondant à l'espace entre les électrodes métalliques. Les jonctions possèdent toutes les trois la même largeur $W = 2,9 \mu\text{m}$. Les électrodes sont constituées d'une bicouche titane/aluminium (10 nm / 50 nm). Les mesures de résistance différentielle de chaque jonction ont été effectuées grâce au montage présenté au chapitre 5, dans une géométrie à deux contacts.

2. C'est la même longueur que celle que nous avons introduite pour caractériser la cohérence des paires d'Andreev. Elle est en fait très générale et correspond à la longueur caractéristique de la cohérence de deux états quantiques quelconques se propageant dans un milieu diffusif.

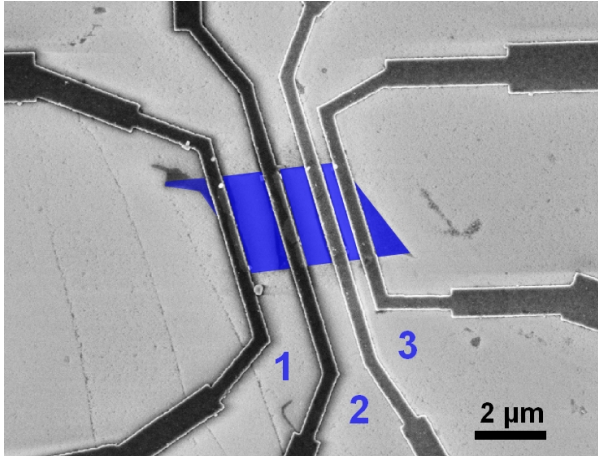


Figure 7.1 – Image par microscopie à balayage de l'échantillon de graphène étudié dans ce chapitre (en bleu). Les électrodes sont constituées d'une bicouche titane(10 nm)/aluminium(50nm). L'espacement entre les électrodes est respectivement $L_1 = 1,2 \mu\text{m}$, $L_2 = 0,7 \mu\text{m}$, et $L_3 = 0,35 \mu\text{m}$ pour les jonctions 1, 2, et 3. La largeur de l'échantillon vaut $W = 2,9 \mu\text{m}$.

7.3.2 Effet de champ

Mesures à 4K, estimation de la résistance de contact

La figure 7.2 (à gauche) montre la dépendance en tension de grille de la résistance R des trois jonctions, à $T=4 \text{ K}$. Les trois courbes présentent un comportement similaire. Le point de Dirac est situé à $V_{\text{grille}} \approx 2V$ pour les jonctions 1 et 2, et à $V_{\text{grille}} \approx 3V$ pour la jonction 3. Ces valeurs proches indiquent que le dopage induit par l'environnement de l'échantillon est identique pour les trois jonctions. Le léger décalage vers les tensions de grille positives pour la jonction la plus courte résulte possiblement d'un dopage local de type p du graphène par les contacts métalliques. Cet effet a également été observé par Nouchi et al.[77]

La géométrie de l'échantillon étudié dans ce chapitre permet une évaluation de la résistance de contact entre le graphène et les électrodes métalliques. En supposant que la résistance R d'une jonction est la somme de la résistance du graphène R_g et de la résistance des contact R_c , on peut écrire :

$$R = R_g + 2R_c = \rho_g \frac{L}{W} + 2R_c \quad , \quad (7.5)$$

où ρ_g est la résistivité du graphène. Il suffit alors de tracer la résistance des jonctions en fonction de leur longueur et la résistance de contact sera donnée par l'ordonnée à l'origine de la droite ainsi obtenue. Cette analyse a été réalisée sur la figure 7.2 (à droite), pour quatre tensions de grille différentes. Les valeurs de R_c obtenues sont comprises entre 0.3 et 0.6 k Ω .

Lorsque l'on trace la conductivité (ou conductance par carré) $\sigma = (L/W)/R$ des trois jonctions en fonction de la tension de grille (figure 7.3, à gauche), les trois courbes se superposent au point de Dirac, mais s'écartent au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. Cette disparité peut être corrigée en soustrayant la contribution des contacts à la résistance des jonctions, c'est-à-dire en traçant $\sigma = (L/W)/(R-2R_c)$. En utilisant la valeur $R_c = 250\Omega$, on obtient alors la figure 7.3 (à droite). On remarquera que ce traitement modifie également la forme des courbes, qui présentent alors un comportement linéaire en fonction de la tension de grille. Cet effet a été utilisé par Huard et al.[46] pour estimer la résistance de l'interface entre le graphène et un métal. La pente des courbes $\sigma(V_{\text{grille}})$ nous permet d'estimer la mobilité de l'échantillon $\mu \approx 1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ainsi que le libre parcours moyen électronique $l \approx 10 \text{ nm}$.

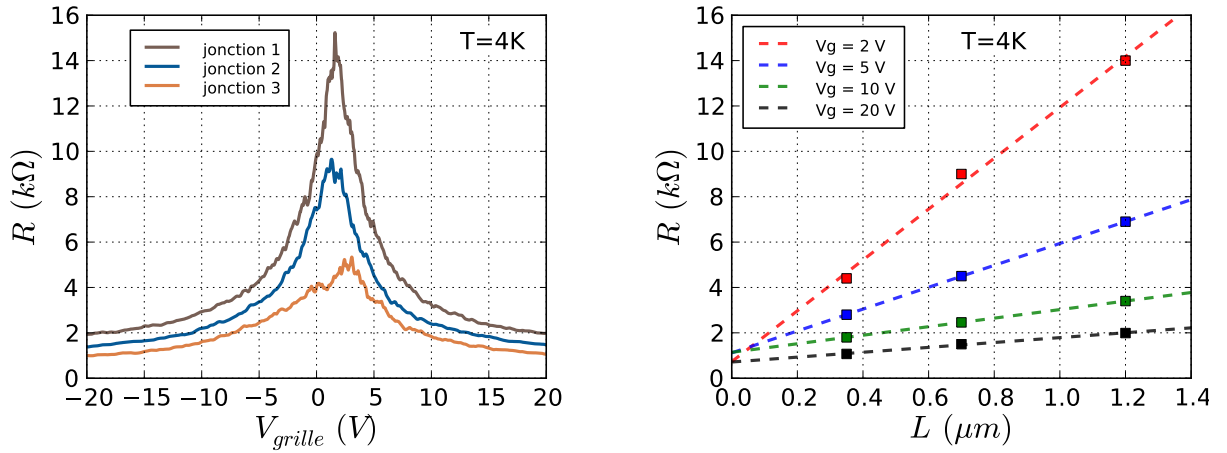


Figure 7.2 – A gauche : Résistance des 3 jonctions en fonction de la tension de grille à $T = 4$ K. **A droite :** Résistance des jonctions en fonction de leur longueur, pour différentes tensions de grille. L'ordonnée à l'origine de ces courbes donne la contribution des contact $2R_c$ à la résistance de la jonction. La valeur obtenue est $2R_c = 0.9 \pm 0.3 k\Omega$.

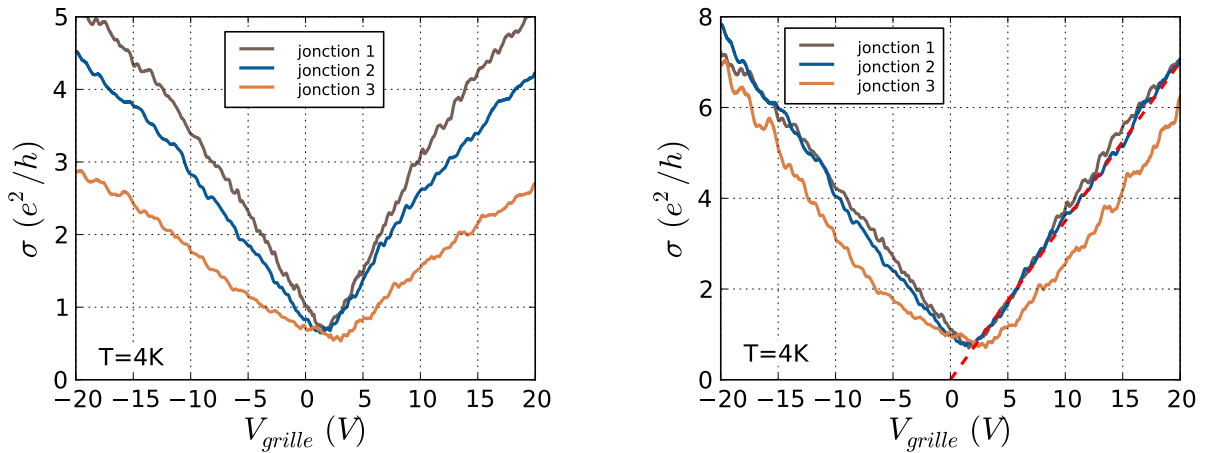


Figure 7.3 – A gauche : Conductivité $\sigma = (L/W)/R$ des échantillons en fonction de la tension de grille, obtenues à partir des données brutes de la figure 7.2. **A droite :** Conductivité obtenue en soustrayant la contribution des contacts à la résistance des jonctions. La valeur de la résistance de contact utilisée est $R_c = 250\Omega$. La conductivité présente alors un comportement linéaire en fonction de la tension de grille, souligné par la droite en pointillés rouges.

Ces mesures préliminaires à $T=4K$ montrent que la conductivité des jonctions est indépendante de leur géométrie. Nous allons voir que ce n'est plus le cas pour des températures plus basses.

Mesures à 100mK, apparition de la localisation forte

Les courbes $R(V_{grille})$ obtenues à $T=100mK$ sont présentées sur la figure 7.4 (à gauche), dans une gamme de tension de grille comprise entre -1V et +5V. On observe un renforcement du motif des fluctuations de conductance à basse température, ainsi qu'une augmentation significative de la résistance de la jonction la plus longue (jonction 1).

La figure 7.4 (à droite) compare les résistances des trois jonctions au point de Dirac, mesurées à $T=4$ K et $T=100$ mK. Pour $T=4$ K, la valeur de la résistance évolue linéairement avec la longueur de la jonction, conformément à la relation $R = \sigma^{-1}L/W$. Ceci n'est plus le cas à $T=100$ mK, où la résistance dépend exponentiellement de la longueur de l'échantillon. L'échantillon est alors entré dans un régime de localisation forte. Nous pouvons directement extraire la longueur de localisation à $T=100$ mK en interpolant la courbe $R(L)$ à l'aide d'une loi exponentielle $R = Ae^{L/\xi_{loc}}$. Cette analyse aboutit à $\xi_{loc} = 430$ nm.

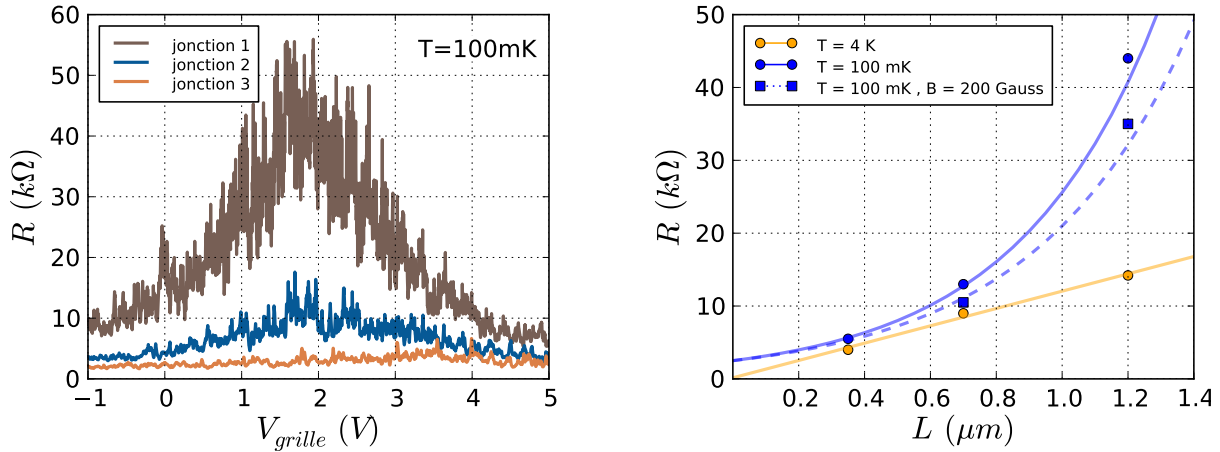


Figure 7.4 – A gauche : Résistance des 3 jonctions en fonction de la tension de grille à $T = 100$ mK. Les électrodes sont alors dans l'état supraconducteur. **A droite :** Résistance des trois jonctions au point de Dirac en fonction de leur longueur, à $T = 100$ mK et $T = 4$ K. Les courbes sont des interpolations de la dépendance observée, à l'aide d'une loi linéaire pour $T=4$ K et d'une loi exponentielle dans le cas $T=100$ mK. La courbe en pointillés correspond à des mesures effectuées sous un champ de 200 Gauss supprimant la supraconductivité dans les électrodes.

Il est ici important de noter que sur la figure 7.4 (à gauche), les électrodes sont dans l'état supraconducteur, ce qui complique la comparaison directe avec les résultats obtenus à $T=4$ K. Nous avons donc effectué des mesures de la valeur de la résistance au point de Dirac sous un champ magnétique de 200 Gauss, supprimant la supraconductivité dans les électrodes. Ces résultats sont indiqués sur la figure 7.4 (à droite), et montrent que la dépendance exponentielle de la résistance en fonction de la longueur de la jonction n'est pas liée à la présence de supraconductivité dans les électrodes. Nous reviendrons plus en détail sur ces mesures sous champ magnétique au paragraphe 7.3.5.

Le fait que l'échantillon bascule dans un régime de localisation forte à basse température peut être anticipé grâce au critère de Thouless en remarquant qu'à $T=4$ K, la conductivité de l'échantillon au point de Dirac est inférieure à e^2/h . Cette valeur est inférieure aux valeurs typiques rencontrées dans la littérature, qui sont plus proches de $2(e^2/h)$, et les échantillons de graphène exfolié n'exhibent généralement pas de localisation forte. L'observation de la localisation forte a toutefois été effectuée dans du graphène volontairement désordonné par exposition à un plasma d'ozone [72].

7.3.3 Fluctuations universelles de conductance

À $T=100$ mK, un motif reproductible de fluctuations accompagne les variations de la résistance en fonction de la tension de grille. La figure 7.5 présente les courbes $G(V_g)$ des

trois échantillons extraites des données de la figure 7.4.

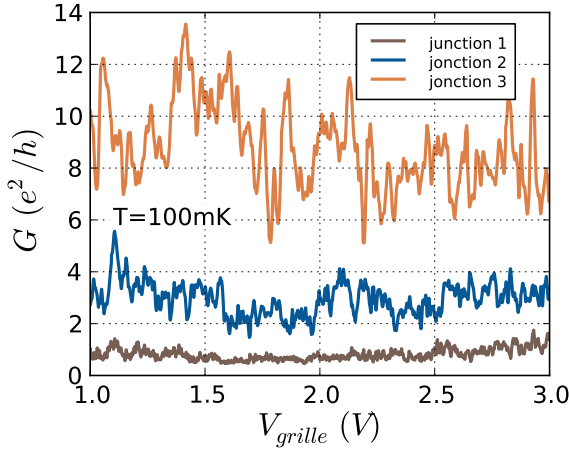


Figure 7.5 – Conductance $G = 1/R$ des échantillons en fonction de la tension de grille. Les valeurs de la tension de grille sont proches du point de Dirac, $1 \text{ V} < V_g < 3 \text{ V}$. L’amplitude des fluctuations universelles de conductance est fortement réduite pour la jonction 1.

L’amplitude des fluctuations universelles de conductance peut être quantifiée en évaluant l’écart type des courbes de conductance. Ces valeurs ainsi que les valeurs théoriques de l’amplitude des fluctuations sont indiquées sur le tableau 7.1. Les valeurs théoriques ont été estimées à l’aide des équations 4.10 et 4.14, valides dans le cas délocalisé et qui supposent que l’échantillon est entièrement cohérent. Les seuls paramètres entrant alors en jeu dans le calcul de l’amplitude des UCF sont la largeur et la longueur de l’échantillon.

	jonction 1	jonction 2	jonction 3
Longueur de la jonction	1.1 μm	0.7 μm	0.35 μm
valeur moyenne de la conductance $\langle G \rangle$ (e^2/h)	0.81	2.94	8.71
écart-type des fluctuations δG (e^2/h)	0.22	0.62	1.61
valeur théorique de δG (e^2/h)	1.06	1.38	1.93

Table 7.1 – Valeur moyenne et écart-type des signaux de conductance en fonction de la grille présentés sur la figure 7.5. Les valeurs théoriques ont été évaluées à partir des équations 4.11 et 4.15, qui supposent un échantillon totalement cohérent et ne font intervenir que la géométrie de l’échantillon.

L’amplitude des fluctuations universelles de conductance correspond bien aux prédictions théoriques pour la jonction la plus courte (jonction 3). Dans le cas des deux autres jonctions, on observe une suppression des fluctuations universelles de conductance ne pouvant être expliqué par la théorie introduite au chapitre 4. En réalité, cette théorie ne s’applique que dans le cas d’électrons délocalisés. Elle est en effet basée sur une théorie de perturbations faisant l’hypothèse que le désordre est faible et que les électrons peuvent être représentés par des ondes planes.

Pour traiter le cas localisé, on peut faire appel à la théorie des matrices aléatoires qui n’est pas une théorie perturbative [11]. Dans ce cas, on peut montrer que l’amplitude des fluctuations est de l’ordre de la conductance moyenne de l’échantillon, $\delta G \approx \langle G \rangle$. Dans le cas localisé, comme $\langle G \rangle$ est inférieur à e^2/h d’après le critère de Thouless, l’amplitude des fluctuations est également inférieure à e^2/h , qui est la valeur prévue dans le cas délocalisé. De plus, dans le cas localisé, la distribution des fluctuations n’est plus décrite par une gaussienne

mais par une distribution log-normale, ce qui signifie que ce sont les valeurs de $\ln(G)$ qui sont distribuées de manière gaussienne. Ces résultats ont été dérivés analytiquement uniquement dans le cas unidimensionnel [74]. De récentes simulations numériques [84] aboutissent au même résultat dans le cas bidimensionnel. Cette dernière étude montre que le comportement des fluctuations de conductance dans le régime localisé est indépendant de la dimensionnalité du système³ et de la présence d'un champ magnétique. Ce résultat suggère un nouveau type d'universalité dans le cas localisé, qui n'est pas encore compris de manière analytique.

Nous observons donc une suppression des fluctuations de conductance lorsque l'on augmente la longueur de l'échantillon. Cette suppression est faible dans le cas de la jonction 3 car la longueur de la jonction $L_3 = 350$ nm est inférieure à la longueur de localisation $\xi_{loc} = 430$ nm évaluée dans le paragraphe précédent. Pour les deux autres jonctions, dont la longueur est supérieure à ξ_{loc} , la suppression des fluctuations universelles de conductance est due à l'entrée dans le régime de localisation forte.

7.3.4 Mesures de résistance différentielle

La figure 7.6 présente des mesures de résistance différentielle effectuées sur les trois jonctions à une température de 100 mK, pour des tensions de grilles variant entre 0 et 30 V. Les électrodes en aluminium sont alors supraconductrices.

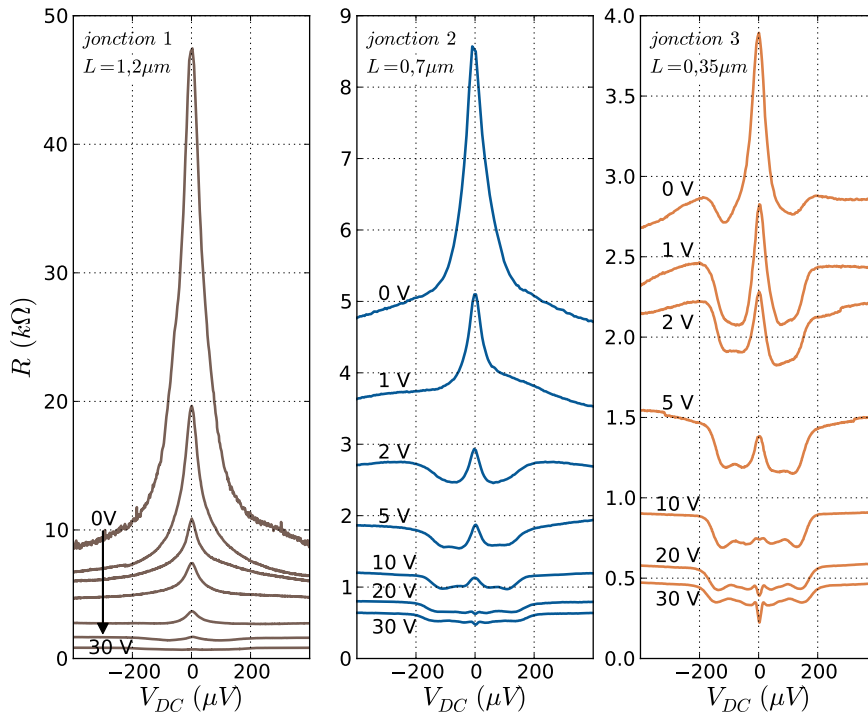


Figure 7.6 – Résistance différentielle des trois jonctions en fonction de la tension de polarisation. Les mesures ont été effectuées à une température de 100 mK, pour différentes valeurs de tension de grille. Les valeurs indiquées au-dessus de chaque courbe donnent $(V_g - V_{Dirac})$. La position en tension de grille du point de Dirac est $V_{Dirac} = 2$ V pour les jonctions 1 et 2 et $V_{Dirac} = 3$ V pour la jonction 3.

Considérons dans un premier temps la jonction la plus courte (jonction 3). Pour la tension de grille la plus élevée $V_g = V_{Dirac} + 30$ V, on observe une réduction de la résistance en dessous d'une tension $V \approx 150$ μ V, correspondant à l'apparition du mécanisme de réflexion

3. En dimension 0, 1 et 2. Le cas $d=3$ n'est pas traité et les auteurs indiquent que ce cas est probablement très différent.

d'Andreev. Nous précisons les détails de ce motif dans le paragraphe suivant. Lorsque l'on amène la tension de grille au point de Dirac, il apparaît un pic de résistance à tension nulle qui va progressivement dominer le motif de résistance différentielle sous le gap supraconducteur. Pour $V_g - V_{Dirac} = 0$ V, le pic est maximal. Il subsiste toutefois une légère diminution de la résistance due à la présence de réflexion d'Andreev. Le même phénomène apparaît dans les mesures effectuées sur la jonction 2. Au point de Dirac, on n'observe cette fois-ci aucune diminution de la résistance en-dessous du gap. Cet effet est encore plus prononcé pour la jonction 1.

Effet de proximité à haute densité de porteurs

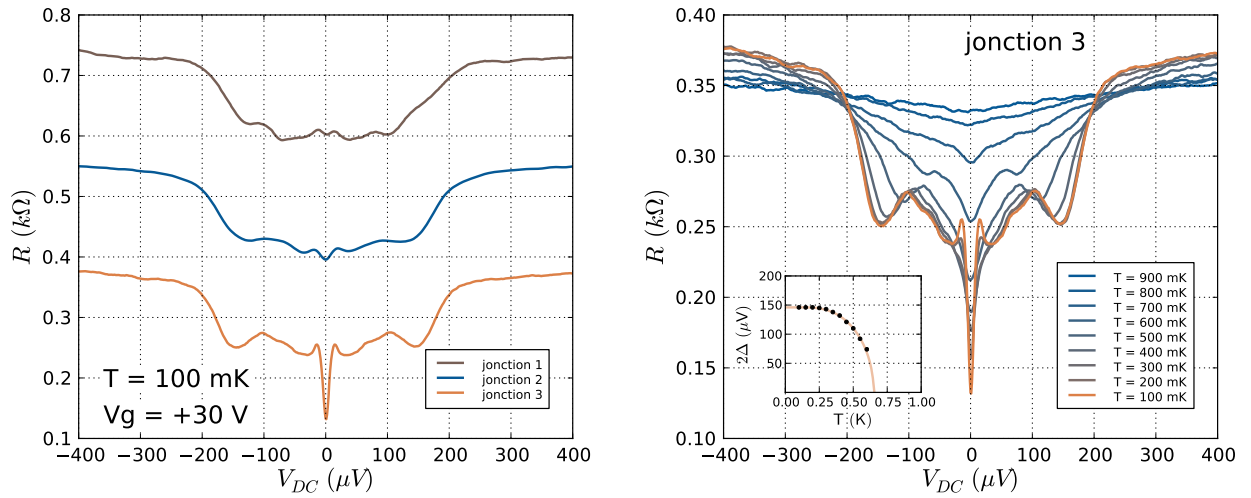


Figure 7.7 – A gauche : Résistance différentielle des trois jonctions mesurée à une température de 100 mK et pour une tension de grille $V_g = V_{Dirac} + 30$ V. **A droite :** Dépendance en température du motif d'effet de proximité observé pour la jonction 3. Le gap supraconducteur se ferme à $T \approx 0,7$ K en suivant une loi BCS (encart).

A tension de grille élevée, l'effet de proximité est visible dans les trois jonctions (figure 7.7). Une réduction de la résistance a lieu en-dessous d'une tension $V_{DC} = 2\Delta/e = 150$ μV , due à la présence du mécanisme de réflexion d'Andreev. La présence de réflexion d'Andreev indique une bonne transparence des contacts. Pour la jonction la plus courte, un minimum central précurseur de l'effet Josephson est également visible. Ce courant Josephson n'est pas totalement établi, similairement aux résultats du chapitre précédent. La jonction 3 est une jonction *longue* au sens de l'effet de proximité car l'énergie de Thouless qui lui est associée $E_{Th} = \hbar D/L^2 \approx 25$ μV est inférieure au gap supraconducteur des électrodes $\Delta \approx 75$ μV ⁴. L'effet Josephson est absent dans les deux jonctions les plus longues, mais on observe des minima sous le gap indiquant la présence de réflexions d'Andreev multiples.

Nous avons également mesuré l'évolution du motif de résistance différentielle de la jonction 3 en fonction du champ magnétique et observé la fermeture du gap supraconducteur pour une valeur de champ magnétique $B_c = 120$ Gauss.

4. L'estimation de l'énergie de Thouless est obtenue à partir de la valeur du libre parcours moyen $l \approx 10$ nm extraite des mesures à 4K, et en utilisant la relation $D = v_F l/2$.

Résistance différentielle au point de Dirac

Au point de Dirac, le pic de résistance différentielle observé à tension de polarisation nulle est d'autant plus grand que la jonction est longue. Ceci nous permet de rejeter l'hypothèse d'une non-linéarité due aux contacts, puisque dans ce cas la contribution des contacts à la résistance mesurée à deux fils serait du même ordre pour les trois jonctions. A tension de polarisation nulle, nous retrouvons la dépendance exponentielle de la résistance des jonctions en fonction de leur longueur, indiquée sur la figure 7.8. L'application d'une tension de polarisation de l'ordre de $200 \mu\text{V}$ supprime cette non-linéarité.

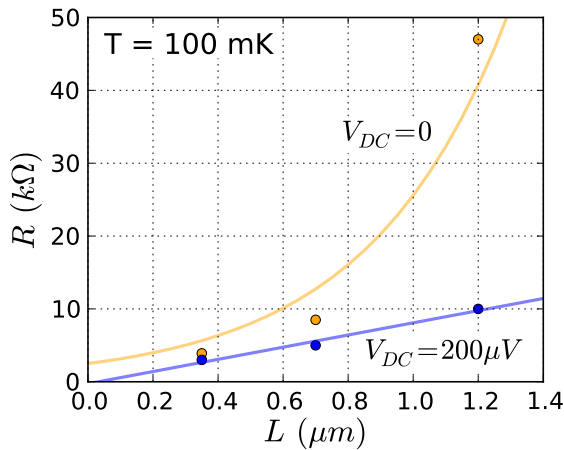


Figure 7.8 – Résistance différentielle des trois jonctions, au point de Dirac, pour deux valeurs de tension de polarisation différentes : $V_{DC} = 0$ et $200 \mu\text{V}$. Ces valeurs sont extraites des données présentées figure 7.6.

Comme nous l'avons mesuré au paragraphe précédent, l'application d'une tension de polarisation $V_{DC} = 200 \mu\text{V}$ supprime le processus de réflexion d'Andreev à l'interface entre les contacts et le graphène. Ce résultat semble suggérer que le pic de résistance différentielle observé au point de Dirac peut être induit par la supraconductivité dans les contacts. Un tel scénario peut effectivement être envisagé en supposant que la transparence des contacts varie avec la tension de grille, et devient faible au point de Dirac. Comme expliqué au paragraphe 5.1.3, si celle-ci devient faible, la probabilité qu'une réflexion d'Andreev ait lieu diminue et le passage du courant est interdit par l'annulation de la densité d'états des électrodes sous le gap supraconducteur. Ceci entraîne donc une augmentation de la résistance différentielle sous le gap supraconducteur.

Toutefois, nous allons voir au paragraphe suivant que l'application d'un champ magnétique supérieur au champ critique des électrodes ne suffit pas à faire disparaître la dépendance exponentielle de la résistance de l'échantillon en fonction de sa longueur. Ce résultat, déjà mentionné au paragraphe 7.3.2, indique que la présence de supraconductivité dans les électrodes ne suffit pas à expliquer à elle seule l'augmentation de la résistance différentielle observée au point de Dirac.

Nous attribuons en première approche ce phénomène à une réduction de la densité d'états au niveau de Fermi, causée par les interactions électroniques renforcées par le désordre. Cet effet est plus prononcé lorsque l'on s'approche du point de Dirac car l'écrantage des interactions électroniques est moins efficace. L'observation du motif de réflexion d'Andreev multiple à tension de grille élevée nous indique que nous effectuons bien une spectroscopie de densité d'états du système dans la gamme de tension de polarisation considérée, corroborant l'idée d'une réduction de la densité d'état au niveau de Fermi.

7.3.5 Etude en champ magnétique de la résistance au point de Dirac

Dans ce paragraphe sont présentées des mesures du motif $G(V_{grille})$ à proximité du point de Dirac, pour différentes valeurs du champ magnétique. Le but premier de ces mesures est de réaliser une étude de l'évolution des fluctuations de conductance en fonction du champ magnétique, afin de déterminer si leur amplitude est augmentée par la présence de supraconductivité dans les contacts, similairement au chapitre précédent. Ces mesures vont également nous permettre d'étudier plus précisément l'évolution de la résistance moyenne des jonctions au voisinage du point de Dirac en fonction du champ magnétique.

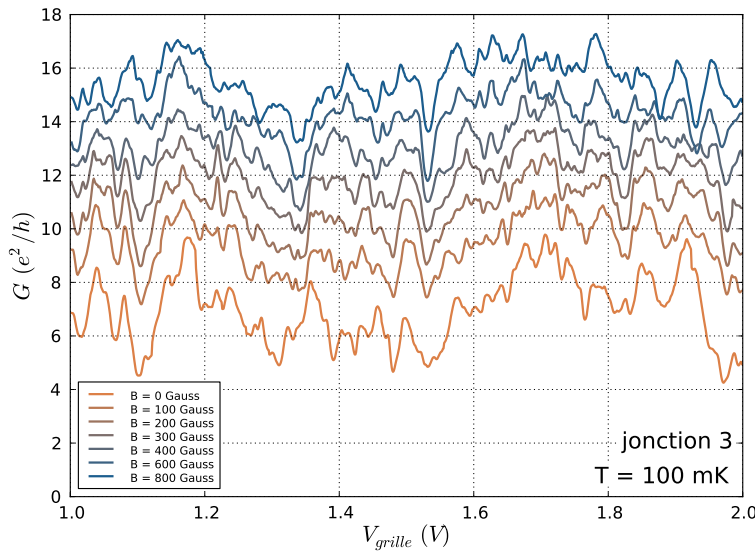


Figure 7.9 – Conductance de la jonction 3 en fonction de la tension de grille, mesurée à $T=100$ mK, pour plusieurs valeurs du champ magnétique. Les courbes sont espacées verticalement d'une valeur e^2/h pour plus de clarté. La courbe en champ nul n'a pas été déplacée verticalement. Des mesures similaires ont été effectuées pour les jonctions 1 et 2.

Pour des valeurs de champ magnétique variant entre 0 et 800 Gauss par pas de 25 Gauss, nous avons acquis les courbes $G(V_g)$ en faisant varier la tension de grille entre 1 et 2 V. La figure 7.9 présente quelques-unes des courbes obtenues sur la jonction 3. De chacune de ces courbes nous pouvons extraire l'écart-type des fluctuations de conductance, ainsi que la résistance moyenne de l'échantillon dans la gamme de tension de grille explorée. La figure 7.10 présente ces résultats pour les trois jonctions.

On observe une diminution de la résistance moyenne des trois jonctions avec le champ magnétique (7.10, à gauche). Cette dépendance présente une légère singularité au passage du champ critique $B_c = 120$ Gauss. Cet effet est mieux visible pour les jonctions 2 et 3 si l'on présente les datas en conductance (7.10, au milieu). La présence de supraconductivité dans les électrodes a donc pour effet d'augmenter la résistance moyenne des jonctions. Cette augmentation est de l'ordre de 20% lorsque l'on passe de $B = B_c = 120$ Gauss à $B = 0$, pour les trois jonctions. Nous ne pouvons ici donner une interprétation claire de cet effet, mais remarquons que cette augmentation est plus faible que l'amplitude du pic de résistance différentielle observée en fonction de la tension de polarisation au paragraphe précédent. Par exemple, dans le cas de la jonction 1, la résistance moyenne de l'échantillon passe de 44 k Ω à 36 k Ω lorsque l'on supprime la supraconductivité à l'aide du champ magnétique (7.10, à gauche) alors que l'application d'une tension de polarisation $V_{DC} = 200$ μ V abaisse la résistance de l'échantillon à 10 k Ω (figure 7.6, à gauche).

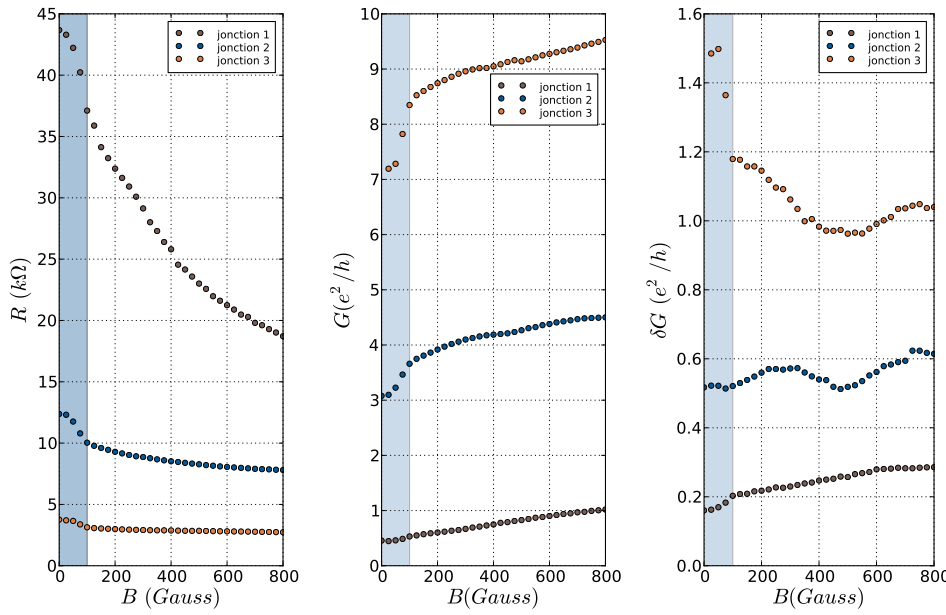


Figure 7.10 – Valeur moyenne de la résistance (à gauche), valeur moyenne de la conductance (au milieu), et écart-type des fluctuations de conductance (à droite) extraits des courbes $G(V_g)$, pour les trois jonctions. La zone bleutée signale le domaine où les électrodes sont supraconductrices.

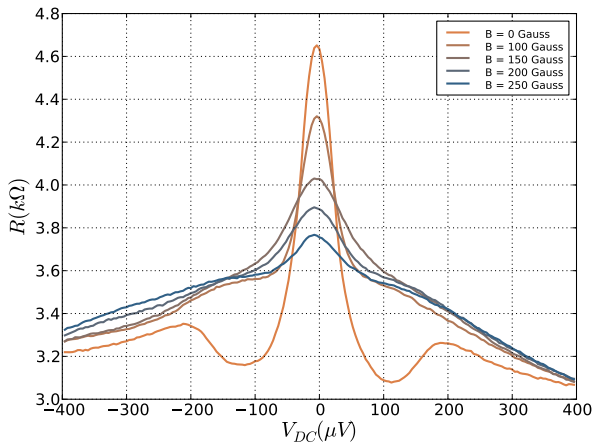


Figure 7.11 – Résistance différentielle de la jonction 3 en fonction de la tension de polarisation, pour plusieurs valeurs du champ magnétique. Le champ magnétique critique de la jonction est $B_C = 120$ Gauss. Pour $B < B_C$, on note une diminution de la résistance différentielle pour des tensions de polarisation inférieures à $200\mu V$, qui disparaissent lorsque $B > B_C$. Le maximum à tension de polarisation nulle subsiste lorsque $B > B_C$.

La figure 7.11 présente des mesures de résistance différentielle de la jonction 3 pour différents champ magnétiques. On y retrouve le maximum de résistance de différentielle à tension de polarisation nulle. A champ magnétique nul, celui-ci est accompagné deux minima additionnels situés à $V_{DC} \approx 120\mu V$. Ces deux minima disparaissent lorsque l'on applique un champ magnétique supérieur au champ critique de la jonction $B_C = 120$ Gauss. Le maximum central diminue avec l'application d'un champ magnétique, mais reste présent pour $B > 120$ Gauss. Ces mesures viennent donc confirmer que ce maximum central est présent dans l'état normal. Les courbes de résistance en fonction du champ présentées sur la figure 7.10 (à gauche) nous indiquent cependant que ce dernier est amplifié par la présence de supraconductivité dans les électrodes.

Enfin, comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, ces mesures nous montrent que la suppression de la supraconductivité dans les électrodes ne supprime pas le caractère localisé du transport au point de Dirac. La figure 7.12 présente la résistance des trois jonctions en fonction de leur longueur pour plusieurs valeurs du champ magnétique, et montre que la résistance des échantillons ne dépend pas linéairement de leur longueur. Les données ont été interpolées à l'aide d'une dépendance exponentielle $G \propto \exp(-L/\xi_{loc})$. Cette analyse fait

apparaître une augmentation de la longueur de localisation en fonction du champ magnétique (encart figure 7.12).

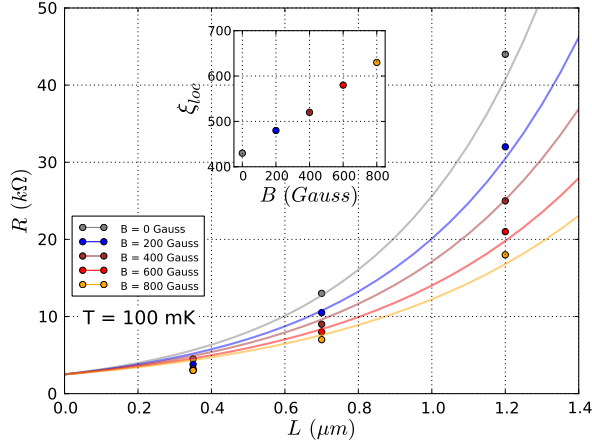


Figure 7.12 – Résistances moyennes au point de Dirac des trois jonctions, mesurées pour différentes valeurs du champ magnétique, à une température de 100 mK. Les données montrent une dépendance exponentielle de la résistance en fonction de la longueur, qui subsiste pour des champs magnétiques supérieurs au champ critique de la jonction, $B_C = 120$ Gauss. Les données ont été interpolées selon la formule $G \propto \exp(-L/\xi_{loc})$. L’encart donne les valeurs de ξ_{loc} utilisées.

Fluctuations universelles de conductance

Nous considérons maintenant l’amplitude des fluctuations de conductance mesurée dans chacune des jonctions (figure 7.10, à droite). Dans le cas de la jonction la plus courte, on observe bien une augmentation de l’amplitude des fluctuations de conductance lorsque les électrodes basculent dans l’état supraconducteur. Cette augmentation est de l’ordre de 20%, donc plus faible que celle observée dans le chapitre précédent. Ce phénomène est absent dans le cas des deux autres jonctions. De plus, comme indiqué au paragraphe 7.3.3, l’amplitude des fluctuations de conductance pour ces deux jonctions est fortement diminuée à cause de l’entrée dans le régime de localisation forte.

Nous concluons de cette observation que le transport électronique est dominé par la localisation forte dans les deux jonctions les plus longues, alors que dans la jonction la plus courte la contribution de la réflexion d’Andreev est toujours visible via l’augmentation des fluctuations de conductance. Du point de vue des fluctuations de conductance, l’effet de proximité et la localisation forte ont un comportement antagoniste : le premier tend à augmenter les fluctuations universelles de conductance alors que la seconde tend à les supprimer. Les données expérimentales obtenues dans ce chapitre nous permettent d’observer cette compétition.

7.4 Conclusion

Les mesures effectuées dans ce chapitre font une fois de plus apparaître deux régimes de transport différents, qui peuvent être explorés en jouant sur la densité de porteurs, via la tension de grille. Pour une densité de porteurs élevée nous observons un motif d’effet de proximité très similaire à celui du chapitre précédent. Les courbes de résistance différentielle exhibent les signatures des réflexions d’Andreev multiples, ainsi qu’une réduction de la résistance à tension de polarisation nulle indiquant l’établissement d’un effet Josephson.

Le fait d’abaisser la densité de porteurs mène ici à un changement du type de transport électronique dans le graphène. Lorsque l’on se rapproche du point de Dirac, le système

bascule vers un système électronique caractérisé par une dépendance exponentielle de la résistance en fonction de la longueur. Les mesures de résistance différentielle font alors apparaître un maximum à tension de polarisation nulle.

Il est intéressant de noter qu'au point de Dirac ce phénomène domine totalement les courbes de résistance différentielle en fonction de la tension de polarisation pour la jonction la plus longue. Dans le cas de la jonction courte, le pic de résistance différentielle est accompagné de minimas additionnels à des tensions inférieures au gap supraconducteur des électrodes, suggérant une diminution de la résistance différentielle grâce au phénomène de réflexion d'Andreev. Un comportement similaire a été observé dans d'autres systèmes de basse dimensionnalité comme les gaz d'électrons bidimensionnels [93] et les nanotubes de carbone [71]. Les auteurs ne donnent pas d'explication claire de ce phénomène, mais considèrent un effet possible des interactions électron-électron.

Des mesures en champ magnétique nous ont permis d'établir le fait que le maximum de résistance différentielle observé à tension de polarisation nulle subsiste lorsque l'on supprime la supraconductivité dans les contacts à l'aide d'un champ magnétique. Ainsi, nous proposons d'attribuer ce comportement à une réduction de la densité d'état au niveau de Fermi, causée par les interactions électron-électron renforcées par le désordre. Lorsque l'on abaisse la densité de porteurs ce phénomène devient de plus en plus important car l'écrantage électronique est moins efficace.

L'étude des fluctuations de conductance au point de Dirac révèle que leur amplitude est fortement diminuée dans les deux jonctions les plus longues. Cet effet est une conséquence du caractère localisé du transport électronique au sein de l'échantillon. Cet effet est minime dans le cas de la jonction la plus courte, car celle-ci est plus courte que la longueur de localisation extraite des données. On retrouve alors une amplification des fluctuations universelles de conductance lorsque les contacts basculent dans l'état supraconducteur. Les deux phénomènes de localisation forte et d'effet de proximité ont ici un comportement antagoniste, car le premier tend à affaiblir les fluctuations universelles de conductance et le second à les renforcer.

Conclusion générale

Nous avons présenté dans ce manuscrit une série d'études du transport électronique dans le graphène, chacune se focalisant sur un phénomène physique particulier.

La première concerne l'effet Hall quantique anormal dans le graphène. Nous nous étions fixés l'observation de ce phénomène comme un premier but à atteindre afin de valider la procédure de fabrication des échantillons mise en place durant la thèse. Cette procédure commence par l'exfoliation d'un cristal de graphite sur un substrat de silicium oxydé en surface, suivie d'une observation du substrat à l'aide d'un microscope optique. La confirmation du caractère monocouche des échantillons est effectuée à l'aide de la spectroscopie Raman. Des électrodes métalliques en or sont ensuite déposées sur l'échantillon par lithographie électronique. Les mesures de magnétorésistance sous un champ magnétique de 6 T à une température de 4 K ont exhibé l'Effet Hall Quantique demi-entier caractéristique du graphène, nous permettant ainsi de reproduire les résultats pionniers obtenus sur ce nanomatériau.

Dans une géométrie où les électrodes sont séparées par des distances inférieures au micron, des fluctuations universelles de conductance apparaissent en-dessous d'une température de l'ordre de 20 K. Nous avons caractérisé ces fluctuations à une température de 1,5 K à l'aide d'une tension de grille et de l'application d'un champ magnétique. Nous avons dans un premier temps vérifié le caractère universel de ces fluctuations, c'est-à-dire l'indépendance de leur amplitude vis-à-vis de la conductance moyenne de l'échantillon. Nous avons ensuite extrait de ces mesures la longueur de cohérence de phase des porteurs de charge en fonction de la tension de grille et montré que celle-ci est affectée par une réduction de la densité électronique.

Toujours dans une géométrie à électrodes rapprochées, nous avons utilisé un métal supraconducteur, l'aluminium, pour réaliser des jonctions supraconducteur-graphène-supraconducteur (SGS). Les mesures de résistance différentielle à une température de 100 mK mettent en évidence l'effet de proximité au travers de l'observation d'un motif de réflexions d'Andreev multiples. A haute densité de porteurs induite par l'application d'une tension de grille, nous avons observé un effet Josephson quasi-établi. Cet effet Josephson n'est pas totalement établi car la jonction étudiée est dans le régime de jonction longue au sens de l'effet de proximité dans les milieux diffusifs. Lorsque l'on abaisse la densité de porteurs l'effet Josephson disparaît et on retrouve un motif de fluctuations de conductance en fonction de la tension de grille. L'étude en température et en champ magnétique de ce motif montre que l'amplitude des fluctuations de conductance est augmentée lorsque les électrodes basculent dans l'état supraconducteur. L'amplitude des fluctuations est multipliée par un facteur 2 par rapport à l'état normal.

Nous avons ensuite effectué des mesures similaires sur un échantillon dans une géométrie à quatre électrodes dont l'espacement est variable, ce qui a permis l'étude de jonctions SGS

de longueur différentes. Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence l'apparition de la localisation forte dans le graphène, qui est accompagnée d'une suppression des fluctuations universelles de conductance. De fortes non-linéarités sont alors présentes dans les mesures de résistance différentielle. Ce phénomène peut être interprété comme une réduction de la densité d'état au niveau Fermi par les interactions coulombiennes. La localisation forte entre en compétition avec l'effet de proximité : si la longueur de la jonction est grande devant la longueur de localisation, l'effet de proximité est supprimé et les fluctuations universelles de conductance sont réduites. Lorsque la longueur de la la jonction est courte devant la longueur de localisation nous retrouvons une amplification des fluctuations universelles de conductance par la supraconductivité.

Perspectives

Cette thèse constitue la première étude du transport dans le graphène exfolié au sein du Laboratoire de Transport Electronique Quantique et Supraconductivité du CEA de Grenoble. En trois ans, nous avons mis au point les techniques de fabrication d'échantillons, et réalisés plusieurs expériences révélant la richesse de la physique accessible à l'aide d'échantillons de graphène.

Toutefois, une seule des expériences réalisées pendant la thèse fait vraiment apparaître la nature chirale des porteurs de charge : l'Effet Hall Quantique demi-entier. Une des pistes à suivre est la mise en évidence de la structure électronique unique du graphène dans une jonction supraconducteur-graphène par l'intermédiaire de la réflexion d'Andreev spéculaire, ce qui requiert de travailler avec des échantillons beaucoup plus propres que ceux réalisés durant la thèse. On pense alors à des échantillons de graphène suspendus ou bien exfoliés sur un substrat de nitrure de bore.

D'un autre côté, il reste encore beaucoup de choses à explorer dans le cas du graphène exfolié sur un substrat de silicium, en utilisant le fait que l'on peut faire varier la densité de porteurs à l'aide d'une grille. On peut alors considérer le graphène comme un métal diffusif classique mais possédant un paramètre de contrôle supplémentaire. Le développement devra alors se faire au niveau de l'architecture des dispositifs, en imaginant des nanostructures plus élaborées que celles que nous avons réalisées. On peut par exemple imaginer un échantillon de graphène connecté à la fois par des électrodes supraconductrices et des électrodes normales, permettant l'étude de l'effet de réentrance dans le graphène. Des dispositifs faisant intervenir des boucles supraconductrices permettant de contrôler la différence de phase entre deux électrodes supraconductrices sont également imaginables.

Bibliographie

- [1] AHARONOV, Y., AND BOHM, D. Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory. *Phys. Rev.* *115* (1959), 485–491.
- [2] AKKERMANS, E., AND MONTAMBAUX, G. *Mesoscopic physics of electrons and photons*. 2007.
- [3] AL'TSHULER, B. L. AND ARONOV, A. G., SPIVAK, B. Z., SHARVIN, D. Y., AND SHARVIN, Y. V. Observation of the aharonov-bohm effect in hollow metal cylinders. *JETP Lett.* *35* (1982), 588–591.
- [4] AL'TSHULER, B. L., AND KHMEL'NITSKII, D. E. Fluctuations properties of small conductors. *JETP Lett.* *42* (1985), 359–363.
- [5] AMBEGAOKAR, V., AND HALPERIN, B. I. Voltage due to thermal noise in the dc josephson effect. *Phys. Rev. Lett.* *22* (Jun 1969), 1364–1366.
- [6] ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.* *109* (1958), 1492–1505.
- [7] ANDO, T. Screening effect and impurity scattering in monolayer graphene. *Journal of the Physical Society of Japan* *75* (2006), 074716.
- [8] ANDREEV, A. F. Thermal conductivity of the intermediate state of superconductors. *Sov. Phys. JETP* *19* (1964), 1228.
- [9] ASHCROFT, N., AND MERMIN, N. *Solis State Physics*. CBS Plublishing, 1975.
- [10] BEENAKKER, C., AND VAN HOUTENH, H. Quantum transport in semiconductor nanostructures. In *Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, H. Ehrenreich and D. Turnbull, Eds., vol. 44 of *Solid State Physics*. Academic Press, 1991, pp. 1 – 228.
- [11] BEENAKKER, C. W. J. Random-matrix theory of quantum transport. *Rev. Mod. Phys.* *69* (1997), 731–808.
- [12] BEENAKKER, C. W. J. Specular andreev reflection in graphene. *Phys. Rev. Lett.* *97* (2006), 067007.
- [13] BEENAKKER, C. W. J. Colloquium : Andreev reflection and klein tunneling in graphene. *Rev. Mod. Phys.* *80* (2008), 1337–1354.
- [14] BLAKE, P., HILL, E. W., NETO, A. H. C., NOVOSELOV, K. S., JIANG, D., YANG, R., BOOTH, T. J., AND GEIM, A. K. Making graphene visible. *Appl. Phys. Lett.* *91* (2007), 063124.
- [15] BLANTER, Y. M., AND BÜTTIKER, M. Shot noise in mesoscopic conductors. *Physics Reports* *336* (2000), 1 – 166.

- [16] BLONDER, G. E., TINKHAM, M., AND KLAPWIJK, T. M. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions : Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. *Phys. Rev. B* 25 (1982), 4515–4532.
- [17] BOEHM, H.-P., SETTON, R., AND STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure Appl. Chem.* 66 (1994), 1893–1901.
- [18] BOLOTIN, K., SIKES, K., JIANG, Z., KLIMA, M., FUDENBERG, G., HONE, J., KIM, P., AND STORMER, H. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* 146 (2008), 351 – 355.
- [19] BOLOTIN, K. I., GHAHARI, F., SHULMAN, M. D., STORMER, H. L., AND KIM, P. Observation of the fractional quantum hall effect in graphene. *Nature.* 462 (2009), 196–199.
- [20] BRANCHAUD, S., KAM, A., ZAWADZKI, P., PEETERS, F. M. C. M., AND SACHRAJDA, A. S. Transport detection of quantum hall fluctuations in graphene. *Phys. Rev. B* 81 (2010), 121406.
- [21] BROUWER, P. W., AND BEENAKKER, C. W. J. Insensitivity to time-reversal symmetry breaking of universal conductance fluctuations with andreev reflection. *Phys. Rev. B* 52 (1995), 16772–16775.
- [22] CASTRO NETO, A. H., GUINEA, F., PERES, N. M. R., NOVOSELOV, K. S., AND GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009), 109–162.
- [23] CHARLAT, P., COURTOIS, H., GANDIT, P., MAILLY, D., VOLKOV, A. F., AND PANNETIER, B. Reentrance of the metallic conductance in a mesoscopic proximity superconductor. *Phys. Rev. Lett.* 77 (De 1996), 4950–4953.
- [24] CHEN, J.-H., CULLEN, W. G., JANG, C., FUHRER, M. S., AND WILLIAMS, E. D. Defect scattering in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 236805.
- [25] CHEN, J.-H., JANG, C., ADAM, S., FUHRER, M. S., WILLIAMS, E. D., AND ISHIGAMI, M. Charged-impurity scattering in graphene. *Nat. Phys.* 4 (2008), 377–381.
- [26] CHEN, J.-H., JANG, C., ISHIGAMI, M., XIAO, S., CULLEN, W., WILLIAMS, E., AND FUHRER, M. Diffusive charge transport in graphene on sio₂. *Solid State Communications* 149, 27-2 (2009), 1080 – 1086.
- [27] CHEN, Y.-F., BAE, M.-H., CHIALVO, C., DIRKS, T., BEZRYADIN, A., AND MASON, N. Magnetoresistance in single-layer graphene : weak localization and universal conductance fluctuation studies. *Journal of Physics : Condensed Matter* 22, 20 (2010), 205301.
- [28] CHIEN, C.-J., AND CHANDRASEKHAR, V. Reentrance effect in normal-metal/superconducting hybrid loops. *Phys. Rev. B* 60 (1999), 15356–15363.
- [29] DATTA, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [30] DE GENNES, P.-G. *Superconductivity of metals and alloys*. Addison-Wesley (Redwood City, Calif.), 1989.

- [31] DEAN, C., YOUNG, A., MERIC, I., LEE, C., WANG, L., SORGENFREI, S., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., KIM, P., L. SHEPARD, K., AND HONE, J. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat. Nano.* 5 (2010), 722–726.
- [32] DEN HARTOG, S. G., KAPTEYN, C. M. A., VAN WEES, B. J., KLAPWIJK, T. M., AND BORGHIS, G. Transport in multiterminal normal-superconductor devices : Reciprocity relations, negative and nonlocal resistances, and reentrance of the proximity effect. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 4954–4957.
- [33] DOROKHOV, O. N. On the coexistence of localized and extended electronic states in the metallic phase. *Solid State Communications* 51 (1984), 381 – 384.
- [34] DU, X., SKACHKO, I., AND ANDREI, E. Y. Josephson current and multiple andreev reflections in graphene s-n junctions. *Phys. Rev. B* 77 (2008), 184507.
- [35] DU, X., SKACHKO, I., AND ANDREI, E. Y. Towards ballistic transport in graphene. *arXiv* : (2009), 0901.1420v1.
- [36] DUBOS, P. *Transport électronique dans des nanojonctions supraconducteur - metal normal - supraconducteur*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2000.
- [37] DUBOS, P., COURTOIS, H., PANNETIER, B., WILHELM, F. K., ZAIKIN, A. D., AND SCHÖN, G. Josephson critical current in a long mesoscopic s-n junction. *Phys. Rev. B* 63 (Jan 2001), 064502.
- [38] DUBOCHET, T. *Spectroscopie locale à basse température dans des systèmes supraconducteurs désordonnés*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2010.
- [39] FERRARI, A. C., MEYER, J. C., SCARDACI, V., CASIRAGHI, C., LAZZERI, M., MAURI, F., PISCANEC, S., JIANG, D., NOVOSELOV, K. S., ROTH, S., AND GEIM, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), 187401.
- [40] GEIM, A. K., AND NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 6 (2007), 183–191.
- [41] GIRIT, C., BOUCHIAT, V., NAAMAN, O., ZHANG, Y., CROMMIE, M. F., ZETTL, A., AND SIDDIQI, I. Tunable graphene dc superconducting quantum interference device. *Nano Letters* 9 (2009), 198–199.
- [42] GOERBIG, M. O. Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *arXiv :1004.3396v3* (2011).
- [43] HASHIMOTO, K., SOHRMANN, C., WIEBE, J., INAOKA, T., MEIER, F., HIRAYAMA, Y., RÖMER, R. A., WIESENDANGER, R., AND MORGENSTERN, M. Quantum hall transition in real space : From localized to extended states. *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), 256802.
- [44] HEERSCHE, H. B., JARILLO-HERRERO, P., OOSTINGA, J. B., VANDERSYPEN, L. M. K., AND MORPURGO, A. F. Bipolar supercurrent in graphene. *Nature* 446 (2007), 56–59.
- [45] HORSELL, D., SAVCHENKO, A., TIKHONENKO, F., KECHEDZHI, K., LERNER, I., AND FAL'KO, V. Mesoscopic conductance fluctuations in graphene. *Solid State Communications* 149 (2009), 1041 – 1045.

- [46] HUARD, B., STANDER, N., SULPIZIO, J. A., AND GOLDHABER-GORDON, D. Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene. *Phys. Rev. B* 78 (2008), 121402.
- [47] HWANG, E. H., ADAM, S., AND DAS SARMA, S. Carrier transport in two-dimensional graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), 186806.
- [48] HWANG, E. H., AND DAS SARMA, S. Single-particle relaxation time versus transport scattering time in a two-dimensional graphene layer. *Phys. Rev. B* 77 (2008), 195412.
- [49] IMRY, Y. Active transmission channels and universal conductance fluctuations. *Eur. Phys. Lett.* 1 (1986), 249.
- [50] IOFFE, A. F., AND R., R. A. *Prog. Semicond.* 4 (1960), 237.
- [51] JANSEN, M., VIEHWEGER, O., FASTENRATH, U., AND HADJU, J. *Introduction to the Theory of the Integer Quantum Hall effect*. VCH, 1994.
- [52] JEONG, D., CHOI, J.-H., LEE, G.-H., JO, S., DOH, Y.-J., AND LEE, H.-J. Observation of supercurrent in pbin-graphene-pbin josephson junction. *Phys. Rev. B* 83 (2011), 094503.
- [53] JESPERSEN, T. S., POLIANSKI, M. L., SØRENSEN, C. B., FLENSBERG, K., AND NYGÅRD, J. Mesoscopic conductance fluctuations in inas nanowire-based sns junctions. *New Journal of Physics* 11 (2009), 113025.
- [54] JOSEPHSON, B. Supercurrents through barriers. *Advances in Physics* 14 (1965), 419–451.
- [55] JOSEPHSON, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters* 1 (1962), 251 – 253.
- [56] KASTALSKY, A., KLEINSASSER, A. W., GREENE, L. H., BHAT, R., MILLIKEN, F. P., AND HARBISON, J. P. Observation of pair currents in superconductor-semiconductor contacts. *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991), 3026–3029.
- [57] KATSNELSON, M. I. Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 51 (2006), 157–160.
- [58] KATSNELSON, M. I., NOVOSELOV, K. S., AND GEIM, A. K. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nat. Phys.* 2 (2006), 620–625.
- [59] KECHEDZHI, K., HORSELL, D. W., TIKHONENKO, F. V., SAVCHENKO, A. K., GORBACHEV, R. V., LERNER, I. V., AND FAL’KO, V. I. Quantum transport thermometry for electrons in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 066801.
- [60] KECHEDZHI, K., MCCANN, E., FAL’KO, V. I., SUZUURA, H., ANDO, T., AND ALTSHULER, B. L. Weak localization in monolayer and bilayer graphene. *EUR.PHYS.J.SPECIAL TOPICS* 148 (2007), 39.
- [61] KHARITONOV, M. Y., AND EFETOV, K. B. Universal conductance fluctuations in graphene. *Phys. Rev. B* 78 (2008), 033404.
- [62] KLITZING, K. v., DORDA, G., AND PEPPER, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), 494–497.

- [63] LEE, P. A., AND STONE, A. D. Universal conductance fluctuations in metals. *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 1622–1625.
- [64] LEE, P. A., STONE, A. D., AND FUKUYAMA, H. Universal conductance fluctuations in metals : Effects of finite temperature, interactions, and magnetic field. *Phys. Rev. B* 35 (1987), 1039–1070.
- [65] LI, G., LUICAN, A., AND ANDREI, E. Y. Scanning tunneling spectroscopy of graphene on graphite. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 176804.
- [66] LIKHAREV, K. K. Superconducting weak links. *Rev. Mod. Phys.* 51 (Ja 1979), 101–159.
- [67] MAILLY, D., AND SANQUER, M. Sensitivity of quantum conductance fluctuations and of $1/f$ noise to time reversal symmetry. *J Phys.* 1 (1992), 357.
- [68] MARTIN, J., AKERMAN, N., ULBRICHT, G., LOHMANN, T., SMET, J. H., AND KLITZING, K. v. A. Y. Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor. *Nat. Phys.* 4 (2008), 144–148.
- [69] MCCANN, E., AND FAL’KO, V. I. Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), 086805.
- [70] MILLER, D. L., KUBISTA, K. D., RUTTER, G. M., RUAN, M., HEER, W. A. D. M. K., FIRST, P. N., AND STROSCIO, J. A. Real-space mapping of magnetically quantized graphene states. *Nat. Phys.* 6 (2010), 811–817.
- [71] MORPURGO, A. F., KONG, J., MARCUS, C. M., AND DAI, H. Gate-controlled superconducting proximity effect in carbon nanotubes. *Science* 286 (1999), 263–265.
- [72] MOSER, J., TAO, H., ROCHE, S., ALZINA, F., SOTOMAYOR TORRES, C. M., AND BACHTOLD, A. Magnetotransport in disordered graphene exposed to ozone : From weak to strong localization. *Phys. Rev. B* 81 (2010), 205445.
- [73] MUCCIOLO, E. R., AND LEWENKOPF, C. H. Disorder and electronic transport in graphene. *Journal of Physics : Condensed Matter* 22 (2010), 273201.
- [74] MUTTALIB, K. A., AND WÖLFLE, P. "one-sided" log-normal distribution of conductances for a disordered quantum wire. *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), 3013–3016.
- [75] NI, Z. H., PONOMARENKO, L. A., NAIR, R. R., YANG, R., ANISSIMOVA, S., GRIGORIEVA, I. V., SCHEDIN, F., BLAKE, P., SHEN, Z. X., HILL, E. H., NOVOSELOV, K. S., AND GEIM, A. K. On resonant scatterers as a factor limiting carrier mobility in graphene. *Nano Letters* 10 (2010), 3868–3872.
- [76] NOMURA, K., AND MACDONALD, A. H. Quantum transport of massless dirac fermions. *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), 076602.
- [77] NOUCHI, R., SAITO, T., AND TANIGAKI, K. Determination of carrier type doped from metal contacts to graphene by channel-length-dependent shift of charge neutrality points. *Applied Physics Express* 4 (2011), 035101.
- [78] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., KATSNELSON, M. I., GRIGORIEVA, I. V., DUBONOS, S. V., AND FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature* 438 (2005), 197–200.
- [79] NOVOSELOV, K. S., JIANG, D., SCHEDIN, F., BOOTH, T. J., KHOTKEVICH, V. V., MOROZOV, S. V., AND GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings*

- of the National Academy of Sciences of the United States of America 102 (2005), 10451–10453.
- [80] OJEDA-ARISTIZABAL, C., FERRIER, M., GUÉRON, S., AND BOUCHIAT, H. Tuning the proximity effect in a superconductor-graphene-superconductor junction. *Phys. Rev. B* 79 (2009), 165436.
- [81] OJEDA-ARISTIZABAL, C., MONTEVERDE, M., WEIL, R., FERRIER, M., GUÉRON, S., AND BOUCHIAT, H. Conductance fluctuations and field asymmetry of rectification in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), 186802.
- [82] PERES, N. M. R. Colloquium : The transport properties of graphene : An introduction. *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010), 2673–2700.
- [83] PONOMARENKO, L. A., YANG, R., MOHIUDDIN, T. M., KATSNELSON, M. I., NOVOSELOV, K. S., MOROZOV, S. V., ZHUKOV, A. A., SCHEDIN, F., HILL, E. W., AND GEIM, A. K. Effect of a high- κ environment on charge carrier mobility in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 206603.
- [84] QIAO, Z., XING, Y., AND WANG, J. Universal conductance fluctuation of mesoscopic systems in the metal-insulator crossover regime. *Phys. Rev. B* 81 (2010), 085114.
- [85] QUIRION, D. *Transport cohérent et spectroscopie tunnel dans les hétérostructures supraconductrices*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2001.
- [86] RUSSO, S., CRACIUN, M., YAMAMOTO, M., MORPURGO, A., AND TARUCHA, S. Contact resistance in graphene-based devices. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 42 (2010), 677 – 679. 18th International Conference on Electron Properties of Two-Dimensional Systems.
- [87] SCHECHTER, M., IMRY, Y., AND LEVINSON, Y. Reflectionless tunneling in ballistic normal-metal–superconductor junctions. *Phys. Rev. B* 64 (2001), 224513.
- [88] SHAILOS, A., NATIVEL, W., KASUMOV, A., COLLET, C., FERRIER, M., GUÉRON, S., DEBLOCK, R., AND BOUCHIAT, H. Proximity effect and multiple andreev reflections in few-layer graphene. *Eur. Phys. Lett.* 79 (2007), 57008.
- [89] SHARVIN, D. Y., AND SHARVIN, Y. V. Magnetic-flux quantization in a cylindrical film of normal metal. *JETP Lett.* 34 (1981), 272–275.
- [90] STANDER, N., HUARD, B., AND GOLDHABER-GORDON, D. Evidence for klein tunneling in graphene $p - n$ junctions. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 026807.
- [91] STAUBER, T., PERES, N. M. R., AND GUINEA, F. Electronic transport in graphene : A semiclassical approach including midgap states. *Phys. Rev. B* 76 (2007), 205423.
- [92] TAKANE, Y., AND EBISAWA, H. Conductance and its fluctuations of mesoscopic wires in contact with a superconductor. *Journal of the Physical Society of Japan* 61 (1992), 2858–2864.
- [93] TAKAYANAGI, H., AND AKAZAKI, T. Semiconductor-coupled superconducting junctions using nbn electrodes with high hc_2 and tc . *Physica B : Condensed Matter* 249-251 (1998), 462 – 466.
- [94] TAN, Y.-W., ZHANG, Y., BOLOTIN, K., ZHAO, Y., ADAM, S., HWANG, E. H., DAS SARMA, S., STORMER, H. L., AND KIM, P. Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), 246803.

-
- [95] THOULESS, D. J. Electrons in disordered systems and the theory of localization. *Physics Reports* 13 (1974), 93 – 142.
 - [96] TIKHONENKO, F. V., KOZIKOV, A. A., SAVCHENKO, A. K., AND GORBACHEV, R. V. Transition between electron localization and antilocalization in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), 226801.
 - [97] TOYODA, E., TAKAYANAGI, H., AND NAKANO, H. Systematic gate-controlled reentrant conductance of a superconductor-semiconductor two-dimensional electron gas junction. *Phys. Rev. B* 59 (1999), R11653–R11656.
 - [98] TRBOVIC, J., MINDER, N., FREITAG, F., AND SCHÖNENBERGER, C. Superconductivity-enhanced conductance fluctuations in few-layer graphene. *Nanotechnology* 21 (2010), 274005.
 - [99] TSUI, D. C., STORMER, H. L., AND GOSSARD, A. C. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. *Phys. Rev. Lett.* 48 (May 1982), 1559–1562.
 - [100] TWORZYDŁO, J., TRAUZETTEL, B., TITOV, M., RYCERZ, A., AND BEENAKKER, C. W. J. Sub-poissonian shot noise in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), 246802.
 - [101] UMBACH, C. P., WASHBURN, S., LAIBOWITZ, R. B., AND WEBB, R. A. Magnetoresistance of small, quasi-one-dimensional, normal-metal rings and lines. *Phys. Rev. B* 30 (1984), 4048–4051.
 - [102] VAN WEES, B. J., DE VRIES, P., MAGNÉE, P., AND KLAPWIJK, T. M. Excess conductance of superconductor-semiconductor interfaces due to phase conjugation between electrons and holes. *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), 510–513.
 - [103] VAN WEES, B. J., VAN HOUTEN, H., BEENAKKER, C. W. J., WILLIAMSON, J. G., KOUWENHOVEN, L. P., VAN DER MAREL, D., AND FOXON, C. T. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988), 848–850.
 - [104] WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* 71 (1947), 622–634.
 - [105] WEBB, R. A., WASHBURN, S., UMBACH, C. P., AND LAIBOWITZ, R. B. Observation of aharonov-bohm oscillations in normal-metal rings. *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), 2696–2699.
 - [106] WHARAM, D. A., THORNTON, T. J., NEWBURY, R., PEPPER, M., AHMED, H., FROST, J. E. F., HASKO, D. G., PEACOCK, D. C., RITCHIE, D. A., AND JONES, G. A. C. One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance. *Journal of Physics C : Solid State Physics* 21 (1988), L209.
 - [107] WILHELM, F., ZAIKIN, A., AND SCHÖN, G. Supercurrent in a mesoscopic proximity wire. *Journal of Low Temperature Physics* 106 (1997), 305–310.
 - [108] XING, Y., AND WANG, J. Universal conductance fluctuations in mesoscopic systems with superconducting leads : Beyond the andreev approximation. *Phys. Rev. B* 82 (2010), 245406.
 - [109] YOUNG, A. F., AND KIM, P. Quantum interference and klein tunnelling in graphene heterojunctions. *Nat. Phys.* 5 (2009), 222–226.
 - [110] ZHANG, Y., BRAR, V. W., GIRIT, C., ZETTL, A., AND CROMMIE, M. F. Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene. *Nat. Phys.* 5 (2009), 722–726.

-
- [111] ZHANG, Y., TAN, Y.-W., STORMER, H. L., AND KIM, P. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature* 438 (2005), 201–204.